

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 31 • HEFT 8 • APRIL 1938

Über die Konzentrationsabhängigkeit von Dichte und Brechungsindex sehr verdünnter, wässriger Lösungen starker Elektrolyte

*Eine Differentialmethode
zur Bestimmung kleiner Dichtedifferenzen¹⁾*

Von Willy Prang

(Mit 4 Abbildungen)

Einleitung

Die genauen Dichtemessungen von Kohlrausch und Hallwachs²⁾ an verdünnten, wässrigen Elektrolytlösungen zeigen einige interessante Anomalien, die bei einer Reihe von Stoffen reell sind, bei anderen aber an der Grenze der Versuchsfehler liegen. Die Autoren tragen die spezifische Verdichtung $\frac{s - s_0}{s_0 c_v} = \sigma$ (Dichtedifferenz der Lösung gegen Wasser dividiert durch die Volumenkonzentration c_v) als Funktion der Volumenkonzentration auf. Bei einigen im Konzentrationsbereich von $c_v = 0,003$ bis 1 n untersuchten Elektrolyten steigt die spezifische Verdichtung σ als Funktion der Volumenkonzentration c_v mit abnehmender Konzentration an³⁾. Dagegen zeigt sich bei NaCl und Na₂CO₃ für σ ein Anstieg nur bis zu $c_v = 0,01 - 0,02$ n und dann ein leichter Abfall (vgl. auch meine Abb. 3a, c). Lamb und Lee⁴⁾, deren Dichtemessungen mit einer verbesserten Methode im Konzentrationsbereich von $c_v = 0,01 - 0,0001$ n durchgeführt sind, finden bei NaCl einen Anstieg der spezifischen Verdichtung, der schließlich in eine horizontale Gerade übergeht, und bei Na₂CO₃ einen Abfall von σ mit abnehmendem c_v . Um den Verlauf der σ, c_v -Kurven zu überprüfen⁵⁾, waren Dichtemessungen von etwa $c_v = 0,1$ n abwärts durchgehend bis zu möglichst hohen Verdünnungen wünschenswert. Der Verlauf der Konzentrationsabhängig-

1) D 10.

2) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. 50. S. 118. 1893
53. S. 14. 1894.

3) Vgl. die Abbildungen in Wied. Ann. 50. 1893.

4) A. Lamb u. E. Lee, Journ. Amer. Chem. Soc. 35. S. 1666. 1913.

5) Wie in Teil I § 8 gezeigt, scheint die Genauigkeit der Messungen von A. Lamb u. E. Lee überschätzt.

keit der spezifischen Verdichtung, wie ihn Kohlrausch und Hallwachs angeben, ist gerade bei kleinen Konzentrationen zunächst nicht zu erwarten, und läßt sich nach den Gesetzen der Thermodynamik¹⁾ für verdünnte Lösungen nicht erklären. Danach sollte σ als Funktion von c_v mit abnehmender Konzentration zunehmen oder abnehmen, schließlich aber in eine horizontale Gerade übergehen.

Kohlrausch und Hallwachs vermuteten für die Elektrolyte, bei denen σ als Funktion von c_v mit wachsender Verdünnung ansteigt, einen Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissoziation.

Diesen Zusammenhang untersucht Heydweiller²⁾ zunächst für Konzentrationen $> 0,1$ n. Für die Dichte der Lösung bezogen auf Wasser gleicher Temperatur setzt er

$$\frac{s}{s_0} = f(c_i, c_e)^3,$$

c_i Zahl der dissoziierten, c_e Zahl der undissoziierten Grammäquivalente in Lösung, $c = c_i + c_e$ Gesamtkonzentration, $c_i = c i$, $c_e = (1 - i) c$
 i = Dissoziationsgrad.

Entwickelt man f in eine Reihe³⁾, so folgt:

$$(1) \quad \frac{s - s_0}{s_0 c_e} = A i + B(1 - i) = B + (A - B) i,$$

A, B Konstante. Heydweiller prüft diese Formel auf Grund von eigenen Dichtemessungen und Messungen anderer Autoren bei Konzentrationen $> 0,1$ n und findet die Gleichung vielfach bestätigt⁴⁾. Dagegen zeigen die wenigen Messungen unterhalb 0,1 n Abweichungen. Um diese Beziehung (1) zwischen Dichte und Dissoziationsgrad zu prüfen, sollten die neuen Dichtemessungen herangezogen werden⁵⁾.

Den Einfluß der Ionenkräfte auf die Eigenschaften verdünnter Lösungen behandelt die Debye-Hückelsche Elektrolytheorie. Die Abweichungen von den idealen Lösungsgesetzen werden bei Elektrolytlösungen um so größer sein, je stärker die Wechselwirkung zwischen den Ionen ist. Es gelang Redlich und Rosenfeld⁷⁾ für

- 1) M. Planck, Thermodynamik, Veit & Co., Leipzig 1917, S. 229 ff.
- 2) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 30. S. 873. 1909; 33. S. 145. 1910.
- 3) Diese Gleichung ist entsprechend einem Ansatz für die innere Reibung nach E. Grüneisen (Wiss. Abh. d. PTR. 1905) aufgestellt.
- 4) E. Grüneisen, a. a. O.
- 5) Ausnahme bei Komplexbildung.
- 6) Vgl. § 7a.
- 7) O. Redlich u. P. Rosenfeld, Ztschr. phys. Chem. (A) 155. S. 65. 1931; Ztschr. Elektr. 37. S. 705. 1931.

das scheinbare Äquivalentvolumen $\Phi^1)$ von gelösten Elektrolyten aus dieser Theorie ein Quadratwurzelgesetz als Grenzzgesetz für hohe Verdünnungen abzuleiten.

$$(2) \quad \Phi = \Phi_0 + K \sqrt{c_v^2},$$

Φ_0 = scheinbares Äquivalentvolumen bei unendlicher Verdünnung,
 c_v = Volumenkonzentration (Grammäquivalent / 1000 cm³ Lösung),
 K = Konstante.

Durch Kombination der Gl. (2) mit

$$\Phi = \frac{A}{s_0} - \frac{s - s_0}{s_0 c_v} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{nach Kohlrausch, Hallwachs}^2) \\ (A = \text{Äquivalentgewicht}) \end{array} \right.$$

erhält man:

$$(3) \quad \frac{s - s_0}{s_0 c_v} = C - K \sqrt{c_v} = \sigma; \quad C = \frac{A}{s_0} - \Phi_0.$$

Dabei ist die Größe K von Interesse. Man kann nach Redlich und Rosenfeld schreiben: $K = a w^{1/2}$, wo w nur von der Zahl der Ionen (ν), in die ein Molekül zerfällt, und von der Ladung (z) abhängig ist

$$w = \frac{\sum \nu_i z_i^2}{2}.$$

Für a folgt nach der Theorie:

$$a = R T \left(\frac{3}{D} \frac{\partial D}{\partial p} - \beta \right) \left(\frac{\epsilon^2}{D k T} \right)^{1/2} \left(\frac{2 \pi N}{10^3} \right)^{1/2},$$

ϵ = Elektrisches Elementarquantum,

D = Dielektrizitätskonstante des Wassers,

k = Boltzmannsche Konstante,

N = Loschmidtsche Zahl,

β = Kompressibilität des Wassers,

$$\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial p} = \text{Druckabhängigkeit d. Dielektrizitätskonstante d. Wassers};$$

a enthält nur universelle Konstante und ist von Eigenschaften des Lösungsmittels abhängig, man sollte deshalb nach der Theorie bei sämtlichen Dichtemessungen an verdünnten, starken Elektrolytlösungen bei gleichem Lösungsmittel den gleichen Wert für a erhalten⁴⁾, d. h. sämtliche $\sigma, \sqrt{c_v}$ -Kurven gehen schließlich in eine gemeinsame Grenzneigung über.

1) Man versteht darunter das Volumen eines Grammäquivalentes eines Stoffes in Lösung unter der Annahme, daß die Kontraktion bei dem Lösungsvorgang dem gelösten Körper zuzuschreiben ist.

2) Diese lineare Abhängigkeit ist von O. Masson [Phil. Mag. (7) 8. S. 218. 1929] u. W. Geffcken [Ztschr. phys. Chem. (A) 155. S. 1. 1931] bei Konzentrationen $> 0,3$ n bereits vorher empirisch gefunden.

3) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, a. a. O.

4) $a = 1,8 \pm 30\%$ (da die Druckabhängigkeit der DK. des Wassers unsicher ist).

Die aus früheren Ergebnissen¹⁾ in verdünnten Lösungen folgenden Werte für a sind nur bis auf etwa 50% sicher²⁾, und somit nicht zu diskutieren. Erst Geffcken und Price³⁾ sowie Kruis⁴⁾ geben brauchbare Werte für ein-1wertige und ein-2wertige Elektrolyte an, die aus den Dichtemessungen bei Konzentrationen $> 0,02 n$ erhalten werden, und zum Teil größer sind, als man nach der Theorie erwarten muß. Man könnte annehmen, daß man die Größe a erst aus Messungen an genügend verdünnten Lösungen richtig erhalten wird, da die Beziehung (3) als Grenzgesetz für hohe Verdünnungen abgeleitet ist. Es blieb also festzustellen, ob sich a bei kleinen Konzentrationen noch ändert.

Diese Untersuchungen sind insofern schwierig, als sich a bei kleinen Schwankungen von σ erheblich ändert. Es kam also alles darauf an, die Dichte bei den verdünntesten Lösungen mit größtmöglicher Genauigkeit zu bestimmen, um die aufgeworfenen Fragen: einmünden von σ als Funktion von c_0 in eine horizontale Gerade, lineare Abhängigkeit der spezifischen Verdichtung vom Dissoziationsgrad, Vorhandensein einer gemeinsamen Grenzneigung nach Gl. (3) für starke Elektrolyte experimentell zu klären.

Zur Bestimmung der Dichte verdünnter, wäßriger Lösungen sind nun mehrfach Methoden angegeben, mit denen man mindestens die 6. Dezimale ermitteln kann. Kohlrausch und Hallwachs⁵⁾ sind die ersten, die mit ihrer Auftriebsmethode diese Genauigkeit⁶⁾ erreichen. Lamb und Lee wählen eine Schwebemethode. Die erreichte Genauigkeit wird mit einer Einheit der 7. Dezimalen angegeben. Dieses Schwebeverfahren wird von Beckmann, Geffcken und Kruis⁷⁾ zu einer Differentialmethode ausgebaut und verbessert. Mit dieser komplizierten Versuchsanordnung kann die Dichte im Gegensatz zu den Messungen von Lamb und Lee nur bis auf zwei Einheiten der 7. Dezimalen bestimmt werden.

Da für die Dichtebestimmungen eine noch höhere Genauigkeit anzustreben ist, schien es erfolgreich zu sein, die im Prinzip und

1) A. Lamb u. E. Lee, a. a. O.; F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, a. a. O.; D. Dijken, Ztschr. phys. Chem. 24. S. 81. 1897.

2) W. Geffcken, Ztschr. phys. Chem. (A) 155. S. 3. 1931.

3) W. Geffcken u. D. Price, Ztschr. phys. Chem. (B) 26. S. 81. 1934.

4) A. Kruis, Ztschr. phys. Chem. (B) 34. S. 1. 1936.

5) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, a. a. O.

6) Neuerdings kommt man auch mit einer differentiellen pyknometrischen Methode von E. W. Washburn u. E. R. Smith (Bur. of Stand. 12. S. 307. 1934) auf die gleiche Genauigkeit.

7) Ch. Beckmann, W. Geffcken u. A. Kruis, Ztschr. phys. Chem. (B) 20. S. 398. 1933.

in der Versuchsanordnung so überaus einfache Auftriebsmethode von Kohlrausch und Hallwachs zu einer Differentialmethode auszubauen, obwohl schon einige vergebliche Versuche¹⁾ zur Verbesserung dieser Methode unternommen worden sind. Einzelheiten des Aufbaues der neuen Apparatur und die mit ihr gewonnenen Ergebnisse sind in Teil I der vorliegenden Arbeit dargestellt.

Bis zum Beginn dieser Untersuchungen war die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion für eine Anzahl von Stoffen bis zu $c_v =$ etwa 0,1 n bekannt. Deshalb schien es wünschenswert, im Anschluß an die in Teil I besprochenen Dichtebestimmungen noch Brechungsindexmessungen auszuführen, um über die Abhängigkeit der Äquivalentrefraktion von der Konzentration bei kleinen Konzentrationen Aussagen machen zu können. Für diese Untersuchungen bis zu $c_v =$ etwa 0,005 n ist das Wasserinterferometer nach Haber-Löwe mit Küvetten bis zu 4 cm Länge ausreichend. Inzwischen sind die genauen Brechungsindexmessungen von Kruis²⁾ für NaCl, KCl, Na_2SO_4 veröffentlicht, die bis zu Konzentrationen von $c_v =$ etwa 0,01 n durchgeführt wurden. Es war nur noch notwendig, die Brechungsindizes von Na_2CO_3 - und K_2CO_3 -Lösungen zu bestimmen. Diese Untersuchungen schienen auch insofern interessant, als die auf Grund der Dichtemessungen an Na_2CO_3 - und K_2CO_3 -Lösungen gefundenen Anomalien der Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Verdichtung einen besonderen Einfluß auf die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion vermuten ließen. Über die Ergebnisse dieser Messungen berichtet Teil II der Arbeit.

I. Teil

Konzentrationsabhängigkeit der Dichte

§ 1. Versuchsanordnung

a) Prinzip

Das Prinzip der Versuchsanordnung beruht auf der Differenzwägung zweier im Gewicht und Volumen nahezu gleichgroßer Schwimmer in Wasser und in einer verdünnten Lösung. Es bedeute:

V_1 und G_1 Volumen und Gewicht von Schwimmer I,

V_2 und G_2 Volumen und Gewicht von Schwimmer II.

Beide Schwimmer mögen sich zunächst in Wasser von der Dichte s_0 befinden, dann gilt:

$$(a) \quad G_2 - V_2 s_0 = G_1 - V_1 s_0 + P_1,$$

1) A. Lamb u. E. Lee, a. a. O.; A. E. Brodsky, Acta physicochimica 3. S. 689. 1935.

2) A. Kruis, Ztschr. phys. Chem. (B) 34. S. 25. 1936.

Schwimmer I hänge in Lösung der Dichte s , Schwimmer II in Wasser, dann folgt:

$$(b) \quad G_2 - V_2 s_0 = G_1 - V_1 s + P_2.$$

P_1 und P_2 sind Zusatzgewichte zur Herstellung des Gleichgewichtes. Aus (a) und (b) folgt die gesuchte Dichtedifferenz der Lösung gegen Wasser von gleicher Temperatur zu:

$$(4) \quad s - s_0 = \frac{P_2 - P_1}{V_1} = \frac{\Delta P}{V_1}.$$

Während sich V_1 leicht mit ausreichender Genauigkeit ermitteln läßt, ist die direkte genaue Bestimmung von ΔP etwas schwieriger. Dazu dient folgende Versuchsanordnung.

b) Aufbau der Apparatur

Die Versuchsanordnung ergibt sich aus der schematischen Abb. 1. Zwei Standzylinder A und B befinden sich in einem Wasserbad W

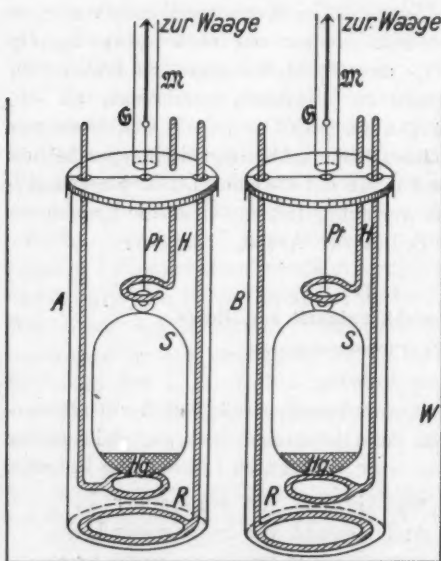


Abb. 1

von etwa 100 Liter Inhalt. In jedem dieser Gefäße hängt an einem dünnen Platinfaden Pt ein Schwimmer S aus Glas. Die Platinfäden sind an Messingdrähten M befestigt, die durch den Boden des Waagekastens zu den Waagebalken führen. Zwischen Waagekasten und Standzylinder verlaufen die Drähte zum Schutz gegen Luftströmungen durch Glasröhren G . Die Schwimmer sind soweit mit Quecksilber gefüllt (Hg), daß ihr Gewicht durch den Auftrieb im Wasser bis auf wenige Gramm kompensiert wird. Weiter befinden

sich in den Standzylindern je ein Ringrührer R und eine Haltevorrichtung H , die es ermöglicht, den Schwimmer während des Rührens festzustellen. Sämtliche mit der Lösung oder dem Wasser in

Berührung kommenden Teile der Apparatur sind aus Jenaer Geräteglas 20 hergestellt. Standzylinder und Schwimmer hat Schott & Gen. in Jena angefertigt.

Die Präzisionswaage von Bunge steht auf einem aus 4,5 cm Winkeleisen angefertigten schweren Gestell, das auf einer erschütterungsfreien Betonplatte ruht. Zur Verminderung der Dämpfung sind die üblichen Schalen durch kleinere ersetzt. Die Schwingungen der Waage werden mit Skala und Fernrohr abgelesen.

Für die Messung wurden zwei Schwimmerpaare folgender Größe verwendet:

Kleine Schwimmer:

| | Schwimmer I | Schwimmer II |
|-------------------|------------------------|------------------------|
| Gewicht | 136,27 g | 135,93 g |
| Volumen | 126,18 cm ³ | 127,57 cm ³ |

Große Schwimmer:

| | | |
|-------------------|------------------------|------------------------|
| Gewicht | 684,12 g | 684,84 g |
| Volumen | 670,09 cm ³ | 670,94 cm ³ |

Auf Grund der Messungen mit den kleinen Schwimmern konnten die von Kohlrausch und Hallwachs gefundenen Anomalien in der spezifischen Verdichtung¹⁾ zum Teil bestätigt, einige aber verbessert werden. Um diese Abweichungen zu verfolgen, erwies es sich als notwendig, die Genauigkeit der Meßanordnung unter Verwendung der großen Schwimmer weiter zu steigern.

c) Der Platinhaardraht

Die größte Schwierigkeit bestand in der Auffindung geeigneter Fäden zum Anhängen der Schwimmer. Schlechte Fäden können wegen der Unsicherheit des Benetzungszustandes die Schwingungen der Waage so beeinflussen, daß die Genauigkeit der Wägung nur einige Milligramm beträgt. Da die Güte der Aufhängefäden für das Arbeiten der Methode ausschlaggebend ist, sei etwas näher auf die Herstellung eingegangen.

Verwendet wurden Platinhaardrähte (0,05 mm Durchmesser) von Hartmann & Braun. Zur Reinigung wurde der Faden mehrfach in konzentrierter Kalilauge, Wasser, konzentrierter Schwefelsäure behandelt und dann gründlich gewässert. Das Überziehen mit Platinmohr geschieht in einer Lösung, die nach folgendem Rezept angesetzt ist: 0,2 g Bleiacetat und 3 g Platinchlorid in 50 cm³ Wasser gelöst. Die Stromstärke bei der Elektrolyse ist so einreguliert, daß nur ganz

1) Vgl. Einleitung.

geringe Gasentwicklung stattfindet. Stromdichte etwa $0,02 \text{ Amp./cm}^2$. Bei schneller Elektrolyse erhält der Faden eine rauhe Oberfläche und ist unbrauchbar. Nach 10 Min. ist der Überzug mit Platinschwarz ausreichend. Jetzt wird der Faden in warmem destilliertem Wasser gewässert, dann in einer kleinen Bunsenflamme gebrannt und in destilliertem Wasser aufbewahrt. Versuche ergaben, daß bei einigen Fäden auch jetzt noch Schwankungen in der Nullstellung der Waage bis zu 1 mg auftreten können. Um zu entscheiden, ob ein Faden zu verwenden ist oder nicht, wird er unter einer stark vergrößernden Lupe betrachtet. Zeigt sich die Schicht aus Platinschwarz sehr feinkörnig und gleichmäßig, so hat sich der Faden stets als brauchbar erwiesen, der noch nach Wochen zu benutzen war, wenn er unter Wasser aufbewahrt wurde. Die Nullstellung der Waage blieb unter Benutzung dieser Fäden bis auf $\frac{1}{30} \text{ mg}$ während mehrerer Tage konstant. Befanden sich aber auf der Oberfläche des Drahtes Erhöhungen, Vertiefungen oder dornenartige Ansätze, dann war er nicht zu verwenden, falls diese Stellen an der Wasseroberfläche lagen. Störend machten sich auch kleine Staubteilchen bemerkbar, die sich um den Faden gewickelt hatten. Es wurde deshalb streng darauf geachtet, daß das Wasser, in dem die Fäden aufbewahrt wurden, frei von Staubfasern war, und daß beim Einbauen der Schwimmer in die Standzylinder kein Staubteilchen auf die Oberfläche des zur Messung verwendeten Wassers kam. Das Wasser war durch ein Schottisches Glasfilter filtriert. Die Fäden, die nach obiger Vorschrift ausgesucht wurden, haben stets allen Anforderungen genügt.

d) Einfluß der Temperaturdifferenz in den Standzylindern

Bei den Messungen mit den großen Schwimmern wird der Auftrieb des Schwimmers durch die Temperatur so stark beeinflusst, daß die Temperaturdifferenz in den beiden Standzylindern $\frac{1}{2000}^\circ$ sein muß, damit die Nullstellung der Waage sich um weniger als $\frac{1}{30} \text{ mg}$ ändert. Da es aus technischen Gründen nicht möglich ist, während der Messung die Temperaturdifferenz in den Gefäßen direkt zu bestimmen, mußte in einem besonderen Versuch der Temperaturunterschied gemessen werden, um zu sehen, ob durch ausgiebiges Rühren im Wasserbad und in den Standzylindern die geforderte kleine Temperaturdifferenz zu erreichen ist, und während einiger Stunden genügend klein bleibt. Für diese Untersuchungen wurde ein mehrfaches Differentialthermoelement aus Konstantan-Kupfer verwendet.

Die Temperaturdifferenz in den Standzylindern wurde an mehreren Tagen während 8 Std. bestimmt, und stets $< \frac{1}{2000}^\circ$

gefunden. Selbst wenn das Rührwerk abgestellt wurde, nahm der kleine Temperaturunterschied während einiger Minuten nicht zu.

Eine weitere Kontrolle, ob während der Dichtemessung die Temperaturdifferenz in den Standzylindern genügend klein ist, hat man aus den mehrfachen Bestimmungen des Nullpunktes der Waage, dessen Werte sich während mindestens einer Stunde nur um weniger als $\frac{1}{30}$ mg ändern durften.

§ 2. Herstellung der verdünnten Lösungen

In einen großen Standzylinder (B, Abb. 1) wurden 1500—1700 g luftfreies destilliertes Wasser eingewogen. Mit genau geeichten Pipetten wurden die erforderlichen Mengen einer Stammlösung zugesetzt, und die Pipetten dreimal mit der verdünnten Lösung nachgespült. Die Ausgangslösungen waren von der Konzentration etwa 0,25 n, 0,5 n, 1 n. Die Stammlösungen wurden nach Gewicht angesetzt. Dann wurde auf Normallösungen umgerechnet. Die verwendeten Stoffe (NaCl, KCl, MgSO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4) waren Präparate mit Garantieschein von Merck mit Angabe der Höchstgrenze der Verunreinigungen und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Bei Substanzen mit Kristallwasser (MgSO_4) wurde der Kristallwassergehalt in Rechnung gesetzt, andere (Na_2SO_4 , Na_2CO_3) wurden getrocknet. Das verwendete destillierte Wasser war luftfrei. Für die Herstellung der Stammlösungen stand eine bis 5 kg belastbare Präzisionswaage zur Verfügung.

Von den Stammlösungen wurden Dichte und Ausdehnungskoeffizient mittels eines Dilatometers bestimmt, um die berechnete Konzentration auf Grund der Angaben über Dichte und Konzentration in den Tabellen von Landolt-Börnstein kontrollieren zu können. Die auf diese Weise durchgeführte Prüfung der Konzentration der Stammlösung ergab Übereinstimmung mit den errechneten Werten.

§ 3. Ausführung der Dichtemessung

Das zu den Messungen verwendete destillierte Wasser (Leitvermögen etwa $4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)¹⁾ ist durch Kochen luftfrei gemacht. Nachdem die Schwimmer in die Standzylinder eingebaut und an der Waage befestigt sind, wird die Waage so austariert, daß annähernd Gleichgewicht herrscht. Mit der Bestimmung des Nullpunktes wird erst begonnen, wenn im Wasserbad und in den Standzylindern längere Zeit gerührt worden ist. Die Nullage der Waage wird aus je 5 Umkehrpunkten ermittelt. Nach jeder Ablesung wird

1) Über eine Messung mit reinerem Wasser vgl. § 5.

erneut im Wasserbad und in den Zylindergefäßen geführt. Wenn die Einstellung der Waage während 1—1½ Stunden sich um weniger als $\frac{1}{30}$ mg ändert, wird die Ablesung als Nullpunkt für die ganze Messung angesetzt. Zu der abgewogenen Menge Wassers wird jetzt mit genau geeichten Pipetten Stammlösung hinzugefügt. Die durch Hinzufügen der Stammlösung verursachte Änderung des Auftriebs des Schwimmers wird durch geeichte Gewichte kompensiert.

§ 4. Fehlerdiskussion

Gegenstand der Untersuchungen ist die spezifische Verdichtung

$$\frac{s - s_0}{s_0 c_v} = \sigma$$

$s - s_0$ Dichtedifferenz der Lösung gegen Wasser. c_v Konzentration gemessen in Grammäquivalent/1000 ccm-Lösung. Der Fehler der spezifischen Verdichtung ist bedingt durch die Genauigkeit mit der $s - s_0$ und c_v bestimmt werden können.

a) Fehler an $s - s_0$

Nach Formel (4) ist

$$s - s_0 = \frac{\Delta P}{V_1}$$

1. Fehler an ΔP

Maßgebend für die Genauigkeit von ΔP sind vor allem Fehler in der Ablesung der Waage und die Änderung der Nullage während der Messung. Die Ablesevorrichtung der Waage mit Skala und Fernrohr gestattete noch gut $\frac{1}{100}$ mg abzulesen. Trotz der großen Dämpfung durch die Schwimmer war es noch möglich, mit schwingender Waage zu beobachten. Mit den kleinen Schwimmern wurden 16, mit den großen Schwimmern noch 10—12 Umkehrpunkte erhalten. Von diesen wurden die mittleren Schwingungen zur Bestimmung der Ruhelage verwendet. Die berechneten Einstellungen weichen höchstens um 0,03 mg vom Mittelwert ab, der mittlere Fehler bleibt somit stets kleiner als 0,03 mg.

Die Nullstellung der Waage kann nur zu Beginn einer Meßreihe bestimmt werden und läßt sich während der Messung nicht mehr kontrollieren. Darum mußte in mehreren besonderen Versuchen geprüft werden, ob die Nullage längere Zeit hindurch genügend konstant bleibt. Diese Versuche ergaben eine größte Abweichung der Nullage von einem Mittelwert um 0,03 mg. ΔP kann mindestens bis auf $\pm 0,03$ mg genau angegeben werden.

2. Fehler in der Bestimmung des Volumens V_1 der Schwimmer

Das Volumen der Schwimmer, durch Wägung in Luft und in destilliertem Wasser bestimmt, läßt sich genauer als bis auf 0,1 ‰ angeben, eine Genauigkeit, die für alle $s - s_0$ -Bestimmungen völlig ausreichend ist¹⁾.

Wählt man die Konzentration der Lösung derart, daß unter Verwendung der großen Schwimmer $\Delta P = 30$ mg, so kann man $s - s_0$ unter Berücksichtigung der unter 1. und 2. besprochenen Fehler auf 4—5 Einheiten der 8. Dezimalen bei Zimmertemperatur angeben. Hier findet das Verfahren wahrscheinlich bald seine Grenze, die dadurch bedingt ist, daß man das Volumen der Schwimmer nicht beliebig groß wählen darf. Wegen der starken Dämpfung, verursacht durch die große Reibung der Schwimmer in der Lösung, schwingt die Waage nicht mehr ausreichend. Auch ist durch den notwendigen kleinen Temperaturunterschied der Verfeinerung der Methode Einhalt geboten.

b) Genauigkeit der Konzentration der verdünnten Lösung

Die Konzentration der verdünnten Versuchslösung berechnet sich zu:

$$c_v = \frac{C_v v}{V + v} \text{ Grammäquivalent/1000 cm}^3 \text{ Lösung,}$$

V = Volumen des Wassers im Standzylinder, v = hinzugefügte Menge Stammlösung, C_v = Konzentration der Stammlösung gemessen in Grammäquivalent/1000 cm³ Lösung. Es ist

$$C_v = \frac{g \cdot 10^3}{G \cdot A} \cdot S_{ST} \text{ Grammäquivalent/1000 cm}^3 \text{ Lösung,}$$

dabei bedeutet: g abgewogene Menge Substanz, G abgewogene Menge Lösung, A Äquivalentgewicht, S_{ST} Dichte der Stammlösung. C_v kann bis auf $1/1000$ seines Wertes angegeben werden. Das Volumen v wird mittels einer Pipette bestimmt. Die Genauigkeit von v beträgt je nach der Größe der Pipette 0,2 ‰ und 0,4 ‰.

Gelegentlich wurde beobachtet, daß sich bei einer Eichung das Volumen besonders der kleinen Pipette (5 ccm) um annähernd 1 ‰ von dem Mittelwert unterscheidet. Hierbei spielen wahrscheinlich ungünstige Benetzungsverhältnisse des Pipettenhalses eine Rolle. Aus diesem Grunde wird die Genauigkeit in der Volumenbestimmung (v) bei der Herstellung der verdünnten Lösungen nur mit 1 ‰ angesetzt.

1) Korrekturen wegen Änderung des Barometerstandes oder Zunahme des Luftgehaltes des destillierten Wassers während der Messung sind zu vernachlässigen.

Das Volumen des Wassers im Standzylinder (V etwa 1500 ccm) kann vor der Messung leicht bis auf $0,01\text{‰}$ angegeben werden. Von diesem Wasser verdunsten aus dem Standzylinder während der Messung (etwa 8 Stunden) ungefähr 0,3 g. Die Verdunstung kann in c_v höchstens einen Fehler von $1/5000$ der Konzentration hervorrufen.

Beachtet man die unter b) genannten Fehler, so ergibt sich, daß c_v im ungünstigsten Fall bis auf etwa $1,2\text{‰}$ unsicher ist.

c) Einfluß der Ionenadsorption an der Glaswand
auf die Konzentration

Eine weitere Fehlerquelle könnte dadurch entstehen, daß bei den verdünnten Lösungen durch Adsorption der Ionen an den Glaswänden Konzentrationsänderungen auftreten. Um diesen Einfluß

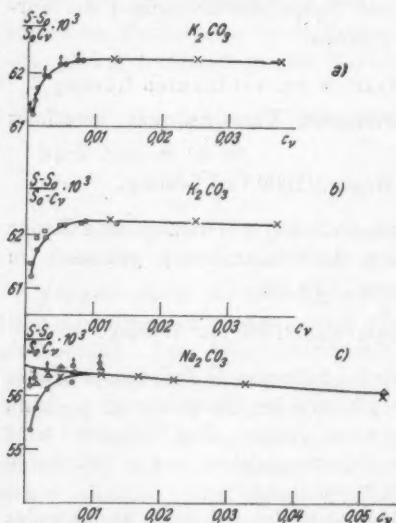


Abb. 2.

- Messungen mit den großen Schwimmern,
- × Messungen mit den kleinen Schwimmern.

a) Einfluß der Ionenadsorption auf die Konzentrationsabhängigkeit von $\frac{s-s_0}{s_0 c_v}$.

- △ Messungen mit den großen Schwimmern bei vergrößerter Glasoberfläche.

b) Einfluß der Reinheit des Wassers auf die Konzentrationsabhängigkeit von $\frac{s-s_0}{s_0 c_v}$.

- Messungen mit den großen Schwimmern (Leitfähigkeit des Wassers $\kappa = 1,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

- } Messungen mit den großen und kleinen Schwimmern (Leitfähigkeit des Wassers $\kappa = 4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

c) Korrektur der spezifischen Verdichtung wegen Hydrolyse.

△, △ Messung korrigierte Werte von $\frac{s-s_0}{s_0 c_v}$ wegen Hydrolyse

der Adsorption zu prüfen, wurde eine Dichtemessung an K_2CO_3 -Lösungen ausgeführt, bei der in dem Standzylinder durch Hinzufügen von Glasstäbchen die wirksame Oberfläche des Glases etwa verdoppelt wurde. Eine merkbare Ionenadsorption müßte sich darin äußern, daß die nun ermittelten Werte für σ bei den kleinsten

Konzentrationen etwas tiefer als bisher liegen. Die in Abb. 2a eingetragenen Messungen (mit und ohne Glaszusatz) für K_2CO_3 zeigen keinen erkennbaren Einfluß dieser Fehlerquelle auf das Resultat.

Eine quantitative Abschätzung der Ionenadsorption nach Deveau und Aubel¹⁾ ergibt ebenfalls, daß bei den für die Dichtemessung verwendeten Konzentrationen eine Beeinflussung der spezifischen Verdichtung innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

d) Die Dichte des Wassers s_0 ist aus: F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. entnommen. Die Genauigkeit von s_0 ist so groß, daß ein merklicher Fehler in σ nicht entsteht

Unter Berücksichtigung der unter a) bis d) besprochenen Fehler beträgt die Genauigkeit von σ im ungünstigsten Falle bei den verdünntesten Lösungen etwa 2‰ ²⁾, und steigt bis auf etwa 1‰ bei den größten untersuchten Konzentrationen.

e) Einfluß der Temperatur auf die spezifische Verdichtung

Die Dichtemessungen konnten nicht bei gleicher Temperatur ausgeführt werden. Um störende Temperaturdifferenzen in den Zylindergefäßen leichter zu verhindern, wurde die Temperatur des Wasserbades der jeweils vorhandenen Zimmertemperatur bis auf etwa $1\frac{1}{3}^\circ$ angeglichen. Somit mußten die Messungen bei etwa $17\text{--}18^\circ$ im Winter und bei $21\text{--}22^\circ$ im Sommer durchgeführt werden. Die mit den großen und kleinen Schwimmern bei verschiedenen Temperaturen ermittelten spezifischen Verdichtungen waren also auf gleiche Temperatur zu reduzieren. Dazu wurde σ bei zwei um etwa 3° voneinander verschiedenen Temperaturen gemessen und hieraus der Temperaturkoeffizient ermittelt. Um wenig umzurechnen, wurden die Messungen mit den kleinen Schwimmern auf die Temperatur, bei der die Messungen mit den großen Schwimmern durchgeführt waren, korrigiert. Von einer Angabe der Ergebnisse für verschiedene Salze bei gleicher Temperatur ist in Tabellen 1—6 abgesehen.

Aus den Messungen des Temperaturkoeffizienten für σ ergab sich auch, daß die Temperatur während der Messung zeitlich nur bis auf einige Zehntelgrad konstant zu sein braucht, wenn nur die Temperaturdifferenz in den beiden Gefäßen immer $< 1\frac{1}{3000}^\circ$ ist.

1) H. Deveau u. E. Aubel, Compt. rend. 184. S. 601. 1927.

2) Hierbei ist zu beachten, daß die Genauigkeit des Pipettenvolumens (vgl. § 4b) als sehr klein angesetzt ist. Im allgemeinen ist die Genauigkeit von σ somit erheblich größer.

§ 5. Einfluß der Reinheit des Wassers auf die Ergebnisse

Die Frage, wie weit eine Steigerung der Genauigkeit der Dichtemessung noch einen Sinn hat, ist schon von Geffcken und Price¹⁾ aufgeworfen. Es hat wenig Zweck, die Meßgenauigkeit zu steigern, wenn z. B. durch Unterschiede in der Güte des destillierten Wassers die spezifische Verdichtung beeinflusst wird. Die Verfasser zeigen, daß kleine Verunreinigungen zu vernachlässigen sind, solange nicht chemische Reaktionen zwischen gelöstem Stoff und Verunreinigung eintreten können. Diese Möglichkeit hat auch bereits Kohlrausch besprochen²⁾.

Der Einfluß der Reinheit des Wassers auf die Größe der spezifischen Verdichtung wurde an K_2CO_3 -Lösungen geprüft. Dazu wurde Wasser der Leitfähigkeit $4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $1,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ verwendet. Letzteres wurde durch mehrfache Destillation durch Zinn-, Glas- und Silberkühler erhalten. Die Ergebnisse sind in Abb. 2b eingezeichnet. Die σ -Werte, die in reinerem Wasser erhalten wurden, liegen bei den kleinsten Konzentrationen etwas höher. Der Unterschied in der Leitfähigkeit ist durch verschiedenen Gehalt an Karbonaten bedingt. Demnach war ein kleiner Einfluß der Güte des Wassers auf die spezifische Verdichtung bei Na_2CO_3 oder K_2CO_3 zu erwarten.

Während der Dauer der Messung nimmt das vorher luftfreie Wasser in der Leitfähigkeit um etwa $0,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ zu. Der hierdurch bedingte Einfluß auf σ ist zu vernachlässigen.

§ 6. Die Ergebnisse der Dichtemessungen

Untersucht wurden wäßrige Lösungen von $NaCl$, KCl , Na_2SO_4 , $MgSO_4$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 im Konzentrationsbereich von $c_p =$ etwa 0,0007 n bis etwa 0,1 n. In Tabellen 1—6 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die unter a) aufgeführten Werte sind Messungen mit den großen Schwimmern. Unter b) stehen die Messungen mit den kleinen Schwimmern. Spalte 1 gibt die Konzentration der Lösungen in Grammäquivalent/1000 ccm Lösung an. Daneben steht die Dichtedifferenz der Lösung gegen Wasser bezogen auf die Dichte des Wassers gleicher Temperatur. Die vorletzte Spalte enthält die spezifische Verdichtung. In Tabellen 1—4 ist in der letzten Spalte noch $\sigma_{\text{ber.}} - \sigma_{\text{gem.}}$ eingetragen. $\sigma_{\text{ber.}}$ ist nach Gl. (3) bestimmt. Abb. 3a, b, c zeigt die graphischen Darstellungen von σ als Funktion von c_p .

1) W. Geffcken u. D. Price, a. a. O.

2) F. Kohlrausch, a. a. O.

§ 7. Diskussion der Dichtemessungen

a) Allgemeines

Die in Abb. 3a, b dargestellten Kurven für die Chloride und Sulfate steigen mit abnehmender Konzentration mehr oder weniger stark an, während sie bei den Karbonaten bei c_0 etwa 0,01 n ein Maximum zeigen. Damit erweisen sich die in den Messungen von Kohlrausch und Hallwachs sowie Lamb und Lee angedeuteten Anomalien als reell und besonders im Gebiet höherer Verdünnungen noch ausgeprägter. Im Gegensatz zu den Messungen der zuerst

Tabelle 1
NaCl (18°)

| c_0 | $\frac{s-s_0}{s_0} \cdot 10^3$ | $\sigma \cdot 10^3$ | $(\sigma_{\text{ber.}} - \sigma_{\text{gem.}}) \cdot 10^3$ |
|-------------|--------------------------------|---------------------|--|
| a | | | |
| 0,000 795 0 | 0,033 70 | 42,39 | + 0,08 |
| 0,001 598 4 | 0,067 69 | 42,35 | + 0,05 |
| 0,003 177 | 0,134 58 | 42,36 | + 0,09 |
| 0,006 273 | 0,264 72 | 42,20 | - 0,05 |
| 0,009 296 | 0,392 01 | 42,17 | - 0,05 |
| 0,015 135 | 0,637 03 | 42,09 | - 0,10 |

| | | | |
|-----------|---------|-------|--------|
| b | | | |
| 0,008 661 | 0,365 3 | 42,18 | - 0,04 |
| 0,011 483 | 0,484 0 | 42,15 | - 0,06 |
| 0,025 70 | 1,083 3 | 42,15 | - 0,01 |
| 0,036 88 | 1,553 0 | 42,11 | - 0,02 |
| 0,047 82 | 2,012 7 | 42,09 | + 0,03 |
| 0,069 19 | 2,909 4 | 42,05 | + 0,05 |

Tabelle 2
KCl (18,2°)

| c_0 | $\frac{s-s_0}{s_0} \cdot 10^3$ | $\sigma \cdot 10^3$ | $(\sigma_{\text{ber.}} - \sigma_{\text{gem.}}) \cdot 10^3$ |
|-------------|--------------------------------|---------------------|--|
| a | | | |
| 0,000 802 4 | 0,038 72 | 48,25 | + 0,02 |
| 0,001 602 9 | 0,077 31 | 48,23 | + 0,01 |
| 0,003 186 | 0,153 57 | 48,20 | $\pm 0,00$ |
| 0,006 280 | 0,303 00 | 48,18 | + 0,02 |
| 0,009 319 | 0,448 34 | 48,11 | + 0,02 |
| 0,015 170 | 0,727 91 | 47,99 | - 0,10 |

| | | | |
|----------|---------|-------|------------|
| b | | | |
| 0,012 30 | 0,591 8 | 48,11 | $\pm 0,00$ |
| 0,018 34 | 0,881 8 | 48,08 | + 0,01 |
| 0,024 31 | 1,167 9 | 48,04 | $\pm 0,00$ |
| 0,036 02 | 1,729 7 | 48,02 | + 0,04 |
| 0,058 64 | 2,808 3 | 47,89 | $\pm 0,00$ |
| 0,080 22 | 3,837 7 | 47,84 | + 0,01 |
| 0,100 84 | 4,815 1 | 47,75 | - 0,03 |

Tabelle 3
Na₂SO₄ (16,9°)

| c_0 | $\frac{s-s_0}{s_0} \cdot 10^3$ | $\sigma \cdot 10^3$ | $(\sigma_{\text{ber.}} - \sigma_{\text{gem.}}) \cdot 10^3$ |
|-------------|--------------------------------|---------------------|--|
| a | | | |
| 0,000 642 3 | 0,042 68 | 66,45 | + 0,21 |
| 0,002 545 6 | 0,168 09 | 66,03 | - 0,05 |
| 0,005 025 | 0,331 50 | 65,97 | + 0,01 |
| 0,007 447 | 0,490 53 | 65,87 | $\pm 0,00$ |
| 0,012 123 | 0,796 97 | 65,74 | + 0,01 |

| | | | |
|-----------|---------|-------|--------|
| b | | | |
| 0,013 174 | 0,865 0 | 65,66 | - 0,06 |
| 0,019 643 | 1,284 8 | 65,41 | - 0,16 |
| 0,026 036 | 1,702 0 | 65,37 | - 0,07 |
| 0,038 57 | 2,514 8 | 65,20 | - 0,04 |
| 0,062 85 | 4,079 6 | 64,91 | - 0,02 |
| 0,085 95 | 5,564 4 | 64,74 | + 0,06 |
| 0,108 08 | 6,978 7 | 64,57 | + 0,09 |

Tabelle 4
MgSO₄ (18,8°)

| c_0 | $\frac{s-s_0}{s_0} \cdot 10^3$ | $\sigma \cdot 10^3$ | $(\sigma_{\text{ber.}} - \sigma_{\text{gem.}}) \cdot 10^3$ |
|-------------|--------------------------------|---------------------|--|
| a | | | |
| 0,000 827 1 | 0,053 27 | 64,41 | + 0,23 |
| 0,001 648 9 | 0,105 71 | 64,11 | + 0,05 |
| 0,003 276 | 0,209 70 | 64,01 | + 0,15 |
| 0,006 465 | 0,411 50 | 63,65 | + 0,04 |

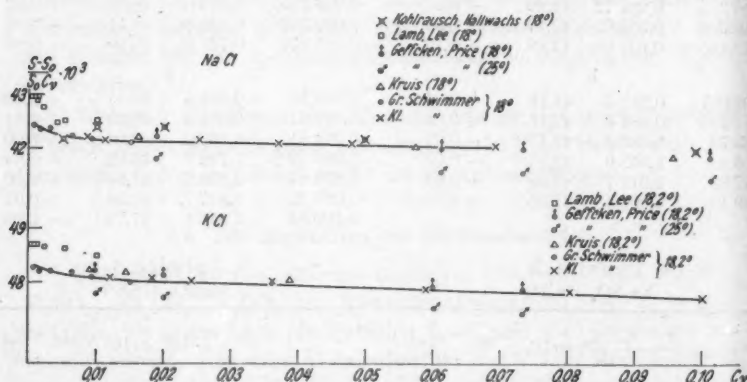
| | | | |
|-----------|---------|-------|--------|
| b | | | |
| 0,002 830 | 0,180 8 | 63,89 | - 0,02 |
| 0,008 393 | 0,532 1 | 63,40 | - 0,09 |
| 0,011 125 | 0,702 8 | 63,17 | - 0,18 |
| 0,013 827 | 0,870 7 | 62,97 | - 0,24 |
| 0,024 304 | 1,522 4 | 62,64 | - 0,14 |
| 0,034 31 | 2,140 3 | 62,38 | - 0,01 |
| 0,043 89 | 2,732 2 | 62,25 | + 0,05 |
| 0,079 18 | 4,881 4 | 61,65 | + 0,23 |

Tabelle 5
 Na_2CO_3 (18,3°)

| c_e | $\frac{s-s_0}{s_0} \cdot 10^3$ | $\sigma \cdot 10^3$ |
|-------------|--------------------------------|---------------------|
| a | | |
| 0,000 863 4 | 0,047 79 | 55,35 |
| 0,001 733 6 | 0,096 67 | 55,76 |
| 0,003 445 | 0,193 27 | 56,10 |
| 0,006 802 | 0,382 75 | 56,27 |
| b | | |
| 0,005 586 | 0,314 8 | 56,35 |
| 0,011 106 | 0,626 5 | 56,41 |
| 0,016 557 | 0,933 3 | 56,37 |
| 0,021 95 | 1,215 4 | 56,28 |
| 0,032 52 | 1,829 3 | 56,25 |
| 0,052 96 | 2,967 4 | 56,03 |
| 0,072 47 | 4,045 9 | 55,83 |
| 0,091 12 | 5,075 4 | 55,70 |

Tabelle 6
 K_2CO_3 (18°)

| c_v | $\frac{s-s_0}{s_0} \cdot 10^3$ | $\sigma \cdot 10^3$ |
|-------------|--------------------------------|---------------------|
| a | | |
| 0,0007 09 9 | 0,043 45 | 61,21 |
| 0,0014 15 4 | 0,087 32 | 61,69 |
| 0,0028 13 | 0,174 24 | 61,94 |
| 0,0055 53 | 0,345 23 | 62,17 |
| 0,0082 30 | 0,512 24 | 62,24 |
| 0,0134 0 | 0,833 75 | 62,22 |
| b | | |
| 0,006 424 | 0,399 4 | 62,17 |
| 0,012 77 | 0,795 4 | 62,29 |
| 0,019 04 | 1,186 6 | 62,32 |
| 0,025 24 | 1,571 7 | 62,27 |
| 0,037 49 | 2,327 0 | 62,22 |
| 0,060 89 | 3,777 6 | 62,04 |
| 0,083 31 | 5,151 9 | 61,84 |

Abb. 3a. Spezifische Verdichtung als Funktion von der Konzentration.
Vergleich der eigenen Dichtemessungen mit denen anderer Autoren. Chloride

genannten Autoren steigt jedoch die spezifische Verdichtung der NaCl -Lösungen mit wachsender Verdünnung weiterhin schwach an. Ein Abbiegen der Kurven in eine horizontale Gerade ist aber bei sämtlichen untersuchten Stoffen nicht zu merken. Die Elektrolytlösungen folgen somit auch bei sehr kleinen Konzentrationen nicht den idealen Gesetzen für verdünnte Lösungen. Ebenso zeigen die Werte von σ , als Funktion des Dissoziationsgrades i dargestellt,

[nach Gl. (1)] keine geraden Linien, was darauf hindeutet¹⁾, daß auch der Dissoziationsgrad allein den Verlauf der Funktion σ, c_v

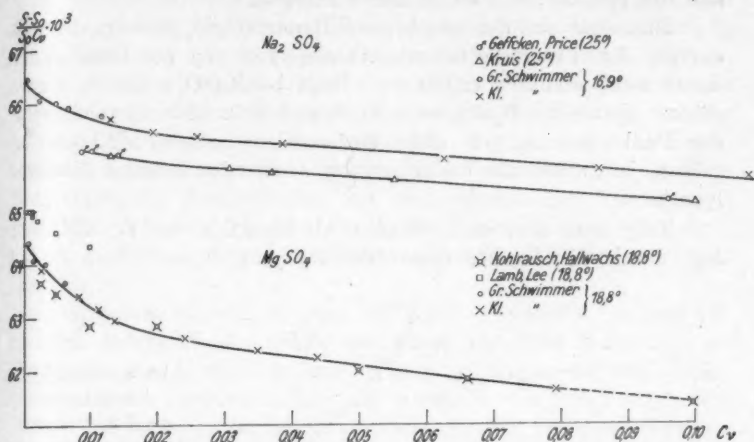


Abb. 3b. Spezifische Verdichtung als Funktion von der Konzentration. Vergleich der eigenen Dichtemessungen mit denen anderer Autoren. Sulfate

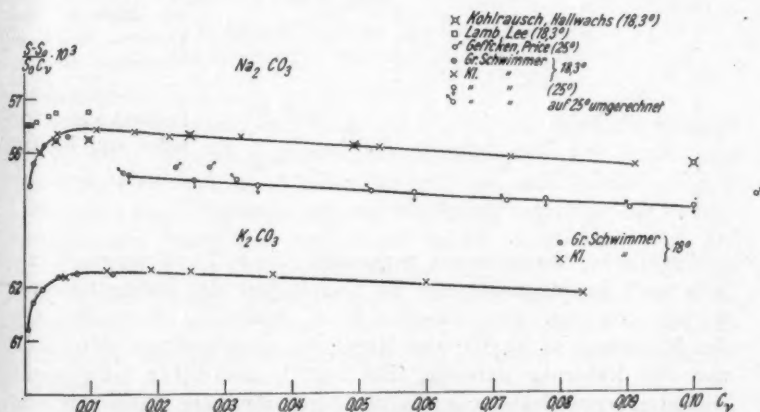


Abb. 3c. Spezifische Verdichtung als Funktion von der Konzentration. Vergleich der eigenen Dichtemessungen mit denen anderer Autoren. Carbonate

1) Man muß bei Schlußfolgerungen aus Formel (1) vorsichtig sein (E. Grüneisen, a. a. O.), denn wegen der vereinfachenden Annahmen und in Anbetracht der auftretenden Konstanten ist Gl. (1) nicht wesentlich mehr als eine beliebige Interpolationsformel. Den Konstanten gibt Tereschin (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 11. S. 211. 1909) eine physikalische Bedeutung.

nicht bestimmt. Es bleibt zu untersuchen, wieweit die Debye-Hückelsche Elektrolyththeorie die gemessene Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Verdichtung wiedergibt.

Man sieht aus den graphischen Darstellungen (Abb. 3a, b), daß die von der Theorie geforderte Abhängigkeit von der Ladung der Ionen wohl qualitativ erfüllt ist. Denn bei MgSO_4 steigt die Kurve stärker an als bei Na_2SO_4 oder NaCl und KCl . Die Abweichungen der Funktion σ, c_v von einer horizontalen Geraden sind um so größer, je größer die Ladungen der Ionen des gelösten Elektrolyten¹⁾.

Trägt man aber nach Gl. (3) σ als Funktion von $\sqrt{c_v}$ auf, und legt durch die Punkte eine Gerade g (Abb. 4), so fällt auf, daß

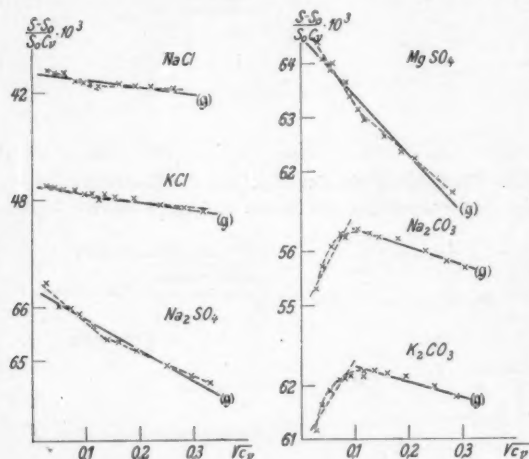


Abb. 4. Spezifische Verdichtung als Funktion der Quadratwurzel aus der Konzentration.

— auf Grund der Methode der kleinsten Quadrate errechnete Gerade.

--- versuchsweise hindurchgelegte Geraden und Kurven

systematische Abweichungen vorhanden, die z. T. stärker sind, als man nach den Angaben über die Genauigkeit der Meßmethode erwarten darf (vgl. auch Tabellen 1—4, Spalte 4). Besonders aus den Messungen an Na_2SO_4 und MgSO_4 ist zu entnehmen, daß Gl. (3) nur eine Näherung darstellt. Bei Na_2CO_3 und K_2CO_3 ist es nicht einmal in erster Näherung möglich, durch sämtliche Meßpunkte eine Gerade zu legen. Von $c_v = 0,01$ — $0,02$ n abwärts zeigen sich hier besonders starke Abweichungen der spezifischen Verdichtung, die auf besondere Einflüsse hinweisen. Wählt man nun z. B. auch bei

1) Demnach müßte bei Nichtelektrolyten in genügend verdünnten Lösungen für σ, c_v eine horizontale Gerade zu beobachten sein. Dieser Verlauf ist von Kohlrausch (Wied. Ann. 56, S. 185. 1895) bei Rohrzucker innerhalb der Fehlergrenzen auch gefunden worden.

den Chloriden und Sulfaten $c_0 = 0,01$ n als Bezugspunkt, und legt durch die Punkte oberhalb und unterhalb dieser Konzentration je eine Gerade mit verschiedener Neigung, so sind die Abweichungen der spezifischen Verdichtung hiervon offensichtlich kleiner (Abb. 4). Die Wahl von $c_0 = 0,01$ n als Bezugspunkt ist bei den Chloriden und Sulfaten willkürlich. Man könnte die Punkte auch auf andere Art zusammenfassen und ebensogut weitere Geraden mit anderer Neigung hindurchlegen. Es ist ebenfalls möglich, daß σ im untersuchten Konzentrationsbereich auch nicht als Funktion der Quadratwurzel aus der Konzentration mit zwei verschiedenen Neigungen zu beschreiben ist, sondern eine Funktion höherer Ordnung darstellt¹⁾. Doch kann das auf Grund der Messungen nicht eindeutig entschieden werden.

Trotzdem scheint es aber zunächst zweckmäßig, in den folgenden Betrachtungen neben den durch sämtliche Meßpunkte gelegten Geraden auch diejenigen zu berücksichtigen, die man erhält, wenn man die Punkte oberhalb und unterhalb $c_0 = 0,01$ n zusammenfaßt. Die Neigung der durch sämtliche Punkte gezogenen Geraden kann dann nicht als Grenzneigung bezeichnet werden, sondern ist als mittlere Neigung aufzufassen.

b) Betrachtungen der Ergebnisse der Messungen an einzelnen Salztypen

1. Chloride

Betrachtet man σ als Funktion von $\sqrt{c_0}$ bei den Chloriden, so ergibt sich, daß die systematischen Abweichungen der Punkte von einer Geraden noch nicht bedeutend sind (vgl. auch Tabelle 1 und 2). Besonders bei KCl lassen sich die Messungen innerhalb der Fehlergrenzen gut durch eine gemeinsame Gerade darstellen. Eine Zusammenfassung der Punkte oberhalb und unterhalb $c_0 = 0,01$ n bringt hier keinen Vorteil. Dagegen liegen bei NaCl die Punkte bei Konzentrationen $< 0,01$ n besser auf einer Geraden, deren Neigung größer ist, als die mittlere Neigung der Geraden durch sämtliche Punkte.

Für beide Salze ist nun nach der Beziehung (3) nach Redlich und Rosenfeld nach der Methode der kleinsten Quadrate die Neigung K berechnet und daraus nach Abspaltung des Wertigkeitsfaktors $w^{1/2}$ die Größe a . Dazu sind die mittleren Fehler von a bestimmt. Die Ergebnisse für K und a sind in Tab. 7 zusammen-

1) Damit wird dann auch der S-förmige Verlauf der Molvolumenkurve nach A. Kruis [Ztschr. phys. Chem. (B.) 34. S. 10. 1936] noch verwickelter.

gestellt. Danach liegt a noch innerhalb der Fehlergrenzen des von der Theorie geforderten Wertes $a = 1,8 \pm 30\%$ ¹⁾.

Tabelle 7

| Substanz | K | a | Mittl. Fehler von a | a nach Geff- cken, Price |
|---|-------|------|--------------------------|-------------------------------|
| NaCl | 1,34 | 1,34 | $\pm 0,27$ | 1,9 |
| KCl | 1,65 | 1,65 | $\pm 0,11$ | 1,9 |
| $\frac{1}{2}$ MgSO ₄ | 10,92 | 3,82 | $\pm 0,25$ | |
| $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄ | 5,76 | 3,13 | $\pm 0,12$ | 2,34 |

K und a sind aus sämtlichen im gesamten untersuchten Konzentrationsgebiet gemessenen Punkten nach Gl. (3) nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Tabelle 8

| Substanz | K' | a' | Geffcken, Price |
|---|------|------|-----------------|
| $\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃ | 3,68 | 1,98 | 2,17 |
| $\frac{1}{2}$ K ₂ CO ₃ | 3,15 | 1,69 | |
| $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄ | 4,61 | 2,50 | 2,34 |
| $\frac{1}{2}$ MgSO ₄ | 6,90 | 2,41 | |

K' und a' sind aus den oberhalb $c_e = 0,01$ n gemessenen Punkten entsprechend wie K und a in Tab. 7 berechnet.

1) Es besteht noch eine Möglichkeit der Berechnung von a unter Vermeidung der Druckabhängigkeit der DK. Es ist nach Lorentz-Lorenz

$$(a) \quad \frac{D-1}{D+2} = \text{Const} \cdot \varrho \quad D = \text{Dielektrizitätskonstante,} \\ \varrho = \text{Dichte.}$$

Differenziert man nach p (Druck), so folgt:

$$(b) \quad \frac{3}{(D+2)^2} \frac{\partial D}{\partial p} = C \frac{\partial \varrho}{\partial p}$$

dividiert man (b) durch (a), so ist

$$(c) \quad \frac{3}{(D-1)(D+2)} \frac{\partial D}{\partial p} = \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial p} = \beta, \quad \beta = \text{Kompressibilität}$$

damit ist

$$\frac{\partial D}{\partial p} = \beta \frac{(D-1)(D+2)}{3}.$$

Man erhält statt

$$a = RT \left(\frac{3}{D} \frac{\partial D}{\partial p} - \beta \right) \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi N}{10^3} \right)^{1/2}$$

jetzt

$$(d) \quad a = RT \beta \left(\frac{(D-1)(D+2)}{D} - 1 \right) \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi N}{10^3} \right)^{1/2}.$$

Nach (d) ist $a = 1,76$. Wegen der Unsicherheit der Kompressibilitätsmessungen dürfte mit einer Genauigkeit von etwa 10% zu rechnen sein.

Tabelle 9
(Hydrolysegrade h)

| 1. Na_2CO_3 | | | 2. K_2CO_3 | |
|-----------------------------|-------|---------------------|----------------------------|-------|
| c_v | h % | h (Land.-Börnst.) | c_v | h % |
| 0,00086 | 98,5 | 60 | 0,000 71 | 82,8 |
| 0,00173 | 66,4 | 40 | 0,001 41 | 53,9 |
| 0,00344 | 37,1 | 25 | 0,002 81 | 37,2 |
| 0,00680 | 19,3 | 17 | 0,005 55 | 20,5 |
| | | | 0,006 42 | 20,0 |
| | | | 0,008 23 | 13,9 |
| | | | 0,012 77 | 7,2 |

Geffcken und Price¹⁾ finden aus Messungen bei Konzentrationen von etwa $c_v = 0,02$ n aufwärts für ein-1-wertige Elektrolyte den Wert $a = 1,9$, der größer als der eigene mittlere ist.

2. Sulfate

Hierfür läßt sich die spezifische Verdichtung im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich nur angenähert als lineare Funktion der Quadratwurzel aus der Konzentration darstellen. Die mittleren Neigungen dieser Geraden sind in Tab. 7 eingetragen. Diese Werte für die mittleren Neigungen sind etwa doppelt so groß wie bei den ein-1-wertigen Elektrolyten und erheblich größer als der theoretische Wert für die Neigung a .

Wie schon erwähnt, kommt man zu einer besseren Darstellung der Versuchsergebnisse, wenn man durch die Meßpunkte zwei Geraden mit verschiedener Neigung legt. Es sind nun die Neigungen der Geraden durch die Punkte oberhalb $c_v = \text{etwa } 0,01$ n berechnet (Tab. 8). Danach scheint es, als ob bei $c_v = 0,01$ n die theoretische Grenzneigung beinahe erreicht ist, und von da ab wieder stark geändert wird (Abb. 4). Das ist um so erstaunlicher, als Gl. (3) aus der Debye-Hückelschen Elektrolytheorie als Grenzesetz für hohe Verdünnungen abgeleitet ist. Die Messungen zeigen aber, daß die der Theorie zugrunde liegenden Vorstellungen über den Aufbau der Ionenwolken in Elektrolytlösungen zur Erklärung der auf Grund der Dichtemessungen beobachteten Volumenänderungen allein nicht mehr ausreichen, und gerade bei geringen Konzentrationen erweitert werden müssen.

Die in Tab. 8 berechnete Neigung für Na_2SO_4 ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert $a = 2,34$ nach Geffcken und Price, deren Messungen von etwa $c_v = 0,01$ n bis zu $c_v = 1$ n ausgeführt sind. Aus den Messungen von Lamb und Lee unterhalb

1) W. Geffcken u. D. Price, a. a. O.

$c_v = 0,01$ n ist aus einer graphischen Darstellung ihrer Ergebnisse auf einen Wert für a bei MgSO_4 zu schließen, der größer ist, als nach der Theorie verlangt. Die eigenen Ergebnisse zeigen, wenn man nur die Punkte bei Konzentrationen $< 0,01$ n betrachtet, noch größere Abweichungen von der Theorie.

Zur Erklärung dieser Abweichungen kann man vielleicht die unvollständige Dissoziation der Elektrolyte anführen. Diese Annahme ist z. B. in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Nernst¹⁾, der auf Grund der Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Verdünnungswärmen, die auch Abweichungen von dem nach der Debye-Hückelschen Theorie geforderten Verlauf zeigen, findet, daß die starken Elektrolyte entgegen der üblichen Vorstellung auch in verdünnten Lösungen nicht völlig dissoziiert sind. Auch Fajans und Mitarbeiter²⁾ können ihre Messungen der Refraktion gelöster Ionen am besten durch die Annahme undissoziierter Anteile deuten. Die Auffassungen über die Dissoziationsverhältnisse in verdünnten starken Elektrolytlösungen sind aber nicht einheitlich. So kommt Kortüm³⁾ aus seinen Messungen der Absorption und optischen Drehung zu der Feststellung, daß die starken Elektrolyte nicht nur innerhalb des Geltungsbereiches der Debye-Hückelschen Grenzzesetze, sondern auch in verdünnten und mäßig verdünnten Lösungen als vollständig dissoziiert zu gelten haben. Man wird vielmehr nach seiner Auffassung das Versagen der Grenzzesetze auf die verwickelten Vorgänge in der Wechselwirkungssphäre Ion-Wasser zurückführen müssen. Der Verfasser schließt aus dem optischen Verhalten wässriger Elektrolytlösungen, daß bei kleinen und mittleren Konzentrationen isolierte, solvatisierte Ionen vorhanden sind, deren gegenseitige Deformation gegenüber der Wechselwirkung mit den Wassermolekülen weitgehend zurücktritt.

Welche von den besprochenen Anschauungen über die Dissoziation starker Elektrolyten hier gültig ist, kann man auch auf Grund der Dichtemessungen nicht entscheiden, da die unvollständige Dissoziation sicher nicht allein die beobachteten Volumenänderungen bedingt. Man wird auch Strukturänderungen des Wassers⁴⁾ durch Hinzufügen von Ionen zu berücksichtigen haben⁵⁾. Es wirkt z. B. zunehmender Elektrolytzusatz einer Lösung wie Steigerung der

1) W. Nernst, Ber. Berl. Akad. S. 4. 1928.

2) A. Kruis [Ztschr. phys. Chem. (B.) 34. S. 25. 1936] vgl. dort Literaturangaben.

3) G. Kortüm, Ztschr. phys. Chem. (B.) 30. S. 317. 1935. 31. S. 137. 1936.

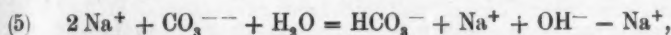
4) J. D. Bernal u. R. H. Fowler, Journ. chem. phys. 1. S. 515. 1933.

5) A. Kruis, a. a. O.

Temperatur¹⁾. Unter Zugrundelegung dieses experimentellen Ergebnisses kann man eine Vergrößerung der spezifischen Verdichtung mit abnehmender Konzentration verstehen, und man wird wahrscheinlich einen Teil der starken Neigung der Geraden, die durch die Punkte bei Konzentrationen $< 0,01\text{ n}$ gelegt ist, diesem Effekt zuschreiben müssen.

3. Carbonate

Berechnet man die Neigungen der Geraden, die man bei der Darstellung der spezifischen Verdichtung als Funktion von \sqrt{c} , durch die Punkte bei Konzentrationen $> 0,01\text{ n}$ legen kann, so liegen die Neigungen α für Na_2CO_3 und K_2CO_3 noch innerhalb der von der Debye-Hückelschen Theorie geforderten Größe (Tab. 8). Unterhalb $c_0 = 0,01\text{ n}$ zeigt die spezifische Verdichtung gar nicht den nach der Theorie zu erwartenden Verlauf. Lamb und Lee²⁾, aus deren Messungen an Na_2CO_3 -Lösungen sich eine Abweichung von der Theorie im gleichen Sinne, wenn auch nicht so ausgeprägt wie nach den eigenen Messungen, andeutet, erklären diesen Verlauf durch Annahme einer chemischen Umwandlung, der Hydrolyse. Geffcken und Price³⁾ behandeln diesen Hydrolyseeffekt quantitativ. Setzt man danach ein Mol Na_2CO_3 mit einem Mol H_2O um nach der Gleichung



so ist die Umwandlung mit einer Volumenzunahme von 2,8 ccm verbunden³⁾. Kennt man den Hydrolysegrad, also den Anteil des Salzes in Prozent, der sich mit den Ionen des Wassers umsetzt, so kann die Volumenvergrößerung pro Mol bei einer bestimmten Konzentration angegeben werden. In Abb. 2c sind für Na_2CO_3 neben den gewöhnlichen Werten noch die für Hydrolyse korrigierten eingetragen. Die Hydrolysegrade sind dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein entnommen.

Die Übereinstimmung dieser für Hydrolyse korrigierten σ -Werte mit der Theorie ist nun etwas besser, wenn man von den beiden Punkten kleinster Konzentration absieht. Um vollständige Übereinstimmung zu erzielen, sind die bekannten Hydrolysegrade zu klein.

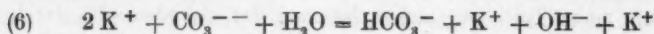
Für K_2CO_3 sind in der Literatur keine Hydrolysegrade bekannt, um für dieses Salz σ zu korrigieren. Es ist zu vermuten,

1) E. Ganz, Ztschr. phys. Chem. (B.) 33. S. 163. 1936.

2) A. Lamb u. E. Lee, vgl. S. 1.

3) W. Geffcken u. D. Price, a. a. O.

daß aber auch hier die Hydrolyse eine Rolle spielt. Nimmt man an, daß entsprechend Gl. (5) die Hydrolyse von 1 Mol K_2CO_3 nach dem Schema verläuft.



so ist auch dieser Vorgang mit einer Volumenvergrößerung verbunden, und zwar etwa 3,6 ccm pro Mol¹⁾. Unter der zunächst keineswegs sicheren Annahme, daß den abnehmenden Verlauf der σ , c_v -Kurven bei den Carbonaten *nur* der Hydrolyseeffekt bedingt, kann man den Hydrolysegrad berechnen.

Auf die gleiche Art ist auch der Hydrolysegrad für Na_2CO_3 zu bestimmen.

Zunächst wurde mit den in Tab. 8 aus den Dichtemessungen bei Konzentrationen $> 0,02 n$ ²⁾ berechneten Neigungen a nach Gl. (3) für Konzentrationen $< 0,01 n$ $\sigma_{ber.}$ gebildet und aus $\sigma_{ber.} - \sigma_{gem.}$ und den aus Gl. (5) und (6) folgenden Volumenvergrößerungen pro Mol der Hydrolysegrad h berechnet (Tab. 9).

Die auf diese Weise für Na_2CO_3 berechneten Hydrolysegrade liegen bedeutend höher als die bisher bekannten. Eine erhebliche Unsicherheit in diesen Bestimmungen liegt in der Ungenauigkeit der Volumenvergrößerung pro Mol. Die Dichtemessungen, aus denen die Molvolumenwerte für unendliche Verdünnung berechnet werden, sind wenig genau, und nicht bis zu genügend hohen Verdünnungen durchgeführt³⁾. Außerdem ist man nicht sicher, ob nur die Hydrolyse für die an den Carbonaten beobachteten Volumenänderungen allein maßgebend ist, und wie weit unbekannte Faktoren eine Rolle spielen. Die bisherigen Vorstellungen über die Struktur elektrolytischer Lösungen sind selbst bei kleinen Konzentrationen noch so wenig bindend, um hier eine Entscheidung zu treffen.

Immerhin bekommt man auf Grund der Dichtemessungen einen Überblick über die ungefähre Größe der Hydrolysegrade, zumal die nach anderen Methoden sehr mühsam zu ermittelnden Hydrolysegrade auch eine erhebliche Unsicherheit aufweisen.

1) Man erhält diese Größe aus den Molvolumenwerten für unendliche Verdünnung. Die zur Ermittlung der Molvolumenwerte für $KHCO_3$ und KOH notwendigen Dichtebestimmungen sind den Tabellen von Landolt u. Börnstein entnommen.

2) Der Einfluß der Hydrolyse ist bei diesen Konzentrationen vernachlässigt, weil nicht mehr bedeutend.

3) Bei Na_2CO_3 ist nach W. Geffcken u. D. Price die Volumenvergrößerung von 1,4 ccm auf etwa 20% genau.

§ 8. Vergleich der Dichtemessungen mit denen anderer Autoren

Zum Vergleich sind die Messungen von Kohlrausch und Hallwachs¹⁾, Lamb und Lee²⁾, Geffcken und Price³⁾ sowie Kruis⁴⁾ herangezogen. Soweit Messungen vorhanden, sind sie zu den eigenen Ergebnissen in Abb. 3 eingetragen. Mittels aus eigenen Messungen ermittelten Temperaturkoeffizienten für σ wurden sämtliche Resultate der anderen Autoren auf die in Tabellen 1–6 für jedes Salz angegebene Temperatur umgerechnet. Da sich die Temperaturkoeffizienten, die aus zwei Meßreihen bei um etwa 2–3° verschiedener Temperatur bestimmt werden mußten, nicht genau ermitteln ließen⁵⁾, können bei der Umrechnung der Ergebnisse von Geffcken und Price von 25° auf etwa 18° Unsicherheiten im Absolutwert entstehen. Für die Umrechnung der Werte von Kohlrausch und Hallwachs, Lamb und Lee sind die Temperaturkoeffizienten ausreichend. In die Figuren sind noch die Messungen von Geffcken und Price sowie Kruis bei 25° eingetragen.

Die Ergebnisse stimmen mit Kohlrausch und Hallwachs innerhalb der Fehlergrenzen überein. Bei MgSO_4 streuen die Werte von Kohlrausch und Hallwachs etwas stark. Soweit es sich bei den verschiedenen Temperaturen beurteilen läßt, besteht auch im allgemeinen Übereinstimmung mit den Messungen von Geffcken, Price und Kruis. Bei NaCl scheint der Verlauf der σ , c_p -Kurve mit abnehmender Konzentration ein wenig steiler nach den genannten Autoren. Dagegen liefert KCl gute Übereinstimmung. Die Werte für Na_2SO_4 konnten nicht von 25° auf 17° umgerechnet werden, da hier kein Temperaturkoeffizient gemessen ist. Der relative Verlauf ist innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche. In den Absolutwerten von σ für Na_2CO_3 ist ein kleiner Unterschied vorhanden bei Geffcken, Price und den eigenen Werten. Vielleicht scheint sich die Ungenauigkeit in der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten hier stärker bemerkbar zu machen. Deshalb wurden für dieses Salz Dichtebestimmungen bei 25° ausgeführt. Dazu mußte die Zimmertemperatur durch starkes Heizen auf etwa 26° gebracht werden. Die so ermittelten σ -Werte sind in Abb. 3c eingezeichnet und liegen auch etwa 4⁰/₁₀₀ unterhalb der von Geffcken und Price angegebenen Werte. Ob dieser kleine Unterschied durch einen Fehler

1) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, a. a. O.

2) A. Lamb u. E. Lee, a. a. O.

3) W. Geffcken u. D. Price, a. a. O. Ein Vergleich mit den Ergebnissen dieser Autoren ist in § 7 hinsichtlich der Grenzneigung erfolgt.

4) A. Kruis, a. a. O.

5) Vgl. § 4e.

in der Konzentration der Stammlösung bedingt ist, läßt sich auf Grund der pyknometrischen Dichtemessung an dieser Lösung nicht mehr entscheiden. Die Messung konnte nicht wiederholt werden. Andererseits ist Na_2CO_3 auch insofern schlecht zum Vergleich geeignet, als die Verfasser nur drei Punkte gemessen haben, wovon bei einem ($c_v =$ etwa 0,1 n) nach deren eigenen Angaben die Konzentration unsicher ist.

Schlecht ist die Übereinstimmung mit den Resultaten von Lamb und Lee bei allen untersuchten Stoffen. Abgesehen davon, daß die Absolutwerte von σ größere Abweichungen zeigen (bis etwa 1%), ist auch der relative Verlauf der σ , c_v -Kurven ein anderer. Die Autoren scheinen die Genauigkeit in der Dichtemessung mit 1 Einheit der 7. Dezimalen zu überschätzen, zumal, wie bereits erwähnt¹⁾, Geffcken und Mitarbeiter mit dieser verbesserten Methode nur bis auf etwa 2 Einheiten der 7. Dezimalen messen können.

II. Teil

Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex

§ 1. Versuchsanordnung

Für die Brechungsindexmessungen wurde ein Flüssigkeitsinterferometer nach Haber-Löwe²⁾ von der Firma Zeiss verwendet. Als Lichtquelle diente ein Geisslerrohr mit Helium, dessen gelbe Linie (5876 Å) durch ein Zeissches Monochromatfilter A getrennt wurde.

In den Temperiertrog des Interferometers war eine Heizschlange aus Kupfer eingebaut, durch die aus einem Thermostaten mit Toluolregulator und Quecksilberunterbrecher Wasser hindurchgepumpt wurde. Die Temperatur konnte so bis auf $1/100^\circ$ konstant gehalten werden. Da die Versuchstemperatur stets über der Zimmertemperatur lag, kondensierte sich zunächst an dem Glasdeckel der Küvette etwas Wasser aus den zu untersuchenden Lösungen und änderte somit die Konzentration. Um das zu vermeiden, wurde der Raum über der Küvette mit einem Deckel abgeschlossen und mit einigen Windungen Widerstandsdraht, die an dem Deckel befestigt waren, soweit geheizt, daß die Temperatur einige Zehntelgrad über Versuchstemperatur lag.

§ 2. Ausführung der Messung³⁾

Die beiden Küvettenhälften werden mit destilliertem, luftfreiem Wasser gefüllt und die Nullstellung mehrfach ermittelt, nachdem

1) W. Geffcken, vgl. S. 1.

2) Haber-Löwe, Ztschr. f. Instr. 1910 Heft 1.

3) Vgl. auch A. E. Brodsky u. J. M. Scherschewer, Ztschr. phys. Chem. (A) 155. S. 420. 1931.

die Temperatur genügend konstant ist. Nach 4maligem Vorspülen wird die linke Küvettenhälfte mit der Lösung gefüllt und der Gangunterschied kompensiert. Man zählt die dabei durch das Gesichtsfeld wandernden Streifen. Aus der Einstellung des letzten Streifens, der Nullstellung und einem besonders ermittelten Wert eines Streifens in Skalenteilen kann man den Bruchteil eines Streifens errechnen.

Die einzige Schwierigkeit besteht in der richtigen Bestimmung der Zahl der Interferenzstreifen, da die verschiedene Dispersion der zu untersuchenden Lösung und des Kompensators zu berücksichtigen ist. Die hierdurch bedingte Streifenverschiebung, schon von Hallwachs¹⁾ sowie Gans und Bose²⁾ erkannt, kann auf mehrere Arten ermittelt werden³⁾. Bei den Messungen wurde das von Karagunis, Hawkinson und Damköhler⁴⁾ angegebene Verfahren verwendet und das Interferometer für jedes untersuchte Salz nach dieser Methode geeicht. Um ganz sicher zu gehen, wurden die Brechungsindizes in 2 Küvetten verschiedener Länge gemessen. Die Streifenzahlen verhalten sich dann wie die Küvettenlängen. Die Lösungen wurden als Gewichtskonzentration in ausgedampften Gefäßen aus Jenaer Geräteglas 20 hergestellt.

§ 3. Fehler in der Brechungsindexmessung

Für die Differenz der Brechungsindizes der Lösung gegen Wasser $n - n_0$ gilt die Formel:

$$\Delta n = n - n_0 = \frac{m \lambda}{2L},$$

m Streifenzahl, λ Wellenlänge, L Küvettenlänge.

Die Genauigkeit des nach dieser Formel bestimmten Δn ist schon von Brodsky und Scherschewer ausführlich diskutiert⁵⁾. Der maximale Fehler an Δn ist bei Benutzung einer 4 cm-Küvette und der größten gemessenen Konzentration $c = 0,1 \text{ n}$ $\partial \Delta n \sim 2 \cdot 10^{-7}$, bei der kleinsten untersuchten Konzentration (etwa $0,003 \text{ n}$) $\partial \Delta n \sim 1 \cdot 10^{-7}$.

§ 4. Fehler in der Küvettenlänge

Die für die Messungen benutzten Küvetten hatten folgende von Zeiss angegebene Längen:

$$L_1 = 3,993 \text{ cm}, \quad L_2 = 2,000 \text{ cm}, \quad L_3 = 0,992 \text{ cm}.$$

- 1) W. Hallwachs, Wied. Ann. 47. S. 381. 1892; 53. S. 1. 1894.
- 2) R. Gans u. M. Bose, Ztschr. f. Instr. 36. S. 137. 1916.
- 3) G. Hansen, Ztschr. f. Inst. 50. S. 460. 1930; W. Geffcken, Ztschr. t. Elektr. 37. S. 233. 1931.
- 4) G. Karagunis, A. Hawkinson u. G. Damköhler, Ztschr. phys. Chem. (A) 151. S. 447. 1931; A. E. Brodsky, N. S. Filippowa, Ztschr. phys. Chem. (B) 23. S. 400. 1933.
- 5) A. E. Brodsky u. J. M. Scherschewer, a. a. O., S. 421.

Die mit der 4 cm-Küvette ermittelten Δn lagen stets höher als die mit der 2 cm-Küvette gemessenen. Dieser Unterschied in den Absolutwerten von Δn ist durch den Fehler in der Küvettenlänge bedingt. Die Messungen mit der 4 cm-Küvette wurden demnach mit einem besonders ermittelten Korrektionsfaktor berichtigt¹⁾.

§ 5. Fehler in der Äquivalentrefraktion

Die Äquivalentrefraktion ist definiert als

$$(7) \quad R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{s} \left(\frac{10^3}{c_v} s + A \right) - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{1}{s_0} \cdot \frac{10^3 s}{c_v}.$$

Nach Kohner²⁾ und Geffcken³⁾ kann man dafür schreiben:

$$R = r_0 \Phi + \Pi.$$

Es bedeutet:

$$r_0 = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} n_0 \text{ Brechungsindex des Wassers,}$$

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} n \text{ Brechungsindex der Lösung.}$$

$$\Pi = \frac{10^3}{c_v} (r - r_0); \quad \Phi = \frac{A}{s_0} - \frac{s - s_0}{s_0 c_v} \cdot 10^3.$$

A Äquivalentgewicht, s und s_0 Dichte der Lösung und des Wassers, c_v Volumenkonzentration. Durch Entwickeln von $r - r_0$ in eine Reihe nach Taylor und Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung:

$$\Pi = 560,79 \left(\frac{\Delta n}{c_v} \right) - 185,5 \left(\frac{\Delta n}{c_v} \right)^2 c_v \quad (\text{für } T = 25^\circ).$$

Dabei ist der Wert für den Brechungsindex des Wassers mit $n_0 = 1,332\,594$ eingesetzt. Man erhält somit:

$$R = r_0 \left(\frac{A}{s_0} - \frac{s - s_0}{s_0 c_v} 10^3 \right) + 560,79 \left(\frac{\Delta n}{c_v} \right) - 185,5 \left(\frac{\Delta n}{c_v} \right)^2 c_v.$$

Der Konzentrationsgang der Refraktion wird beeinflusst durch

$$n = n - n_0; \quad s = s - s_0; \quad c_v.$$

Im ungünstigsten Fall beträgt der Gesamtfehler an der Refraktion

$$\nabla R_{(c_v = 0,008 \text{ n})} = 0,037; \quad \nabla R_{(c_v = 0,1 \text{ n})} = 0,01.$$

§ 6. Ergebnisse der Brechungsindexmessungen

Die Brechungsindexmessungen wurden an Lösungen von Na_2SO_4 ⁴⁾, Na_2CO_3 und K_2CO_3 ausgeführt. In Tabellen 10—12 sind die Ergebnisse

1) Vgl. Teil II, § 6.

2) H. Kohner, Ztschr. phys. Chem. (B) 1. S. 456. 1928.

3) W. Geffcken, Ztschr. phys. Chem. (B) 5. S. 81. 1929.

4) Die Messungen an Na_2SO_4 sind ausgeführt, um mit Brechungsindexmessungen anderer Autoren vergleichen zu können.

zusammengestellt. Die Konzentration¹⁾ c_g ist gemessen in Gramm-äquivalent/1000 g Wasser. z bedeutet die Zahl der Streifensprünge, $m_{\text{korr.}} = m - z$ (unkorr. Streifenanzahl minus Zahl der Streifensprünge); $\Delta n = n - n_0$ Brechungsindexdifferenz der Lösung gegen Wasser. Ferner sind in den Tabellen $\Delta n/c_g$ und bei den Messungen mit der 4 cm-Küvette $\frac{\Delta n}{c_g} \cdot 0,9985$ angegeben. Der Faktor 0,9985 korrigiert den Fehler in der Küvettenlänge. Tab. 10 enthält noch die Messungen an Na_2SO_4 bei 3 Konzentrationen mit 3 Küvetten. Man erkennt hier, daß die Werte für $\Delta n/c_g$ in der 1 cm- und 2 cm-Küvette innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, dagegen in der 2 cm- und 4 cm-Küvette systematische Unterschiede aufweisen.

Stellt man $\Delta n/c_g$ als Funktion von c_g nach Tabellen 10–12 graphisch dar, so zeigen die Kurven einen entsprechenden Verlauf wie die Funktion σ, c_g in Abb. 3. Bei Na_2SO_4 steigt $\Delta n/c_g$ mit abnehmender Konzentration stark an²⁾, und bei den Carbonaten

Tabelle 10

 Na_2SO_4

| c_g | z | 4 cm-Küvette | | | | 2 cm-Küvette | | |
|-----------|-----|--------------------|------------------------------------|--|---|--------------------|------------------------------------|--|
| | | $m_{\text{korr.}}$ | $(\Delta n \cdot 10^6)_{25^\circ}$ | $\left(\frac{\Delta n}{c_g}\right)_{25^\circ}$ | $\left(\frac{\Delta n}{c_g}\right)_{25^\circ} \cdot 0,9985$ | $m_{\text{korr.}}$ | $(\Delta n \cdot 10^6)_{25^\circ}$ | $\left(\frac{\Delta n}{c_g}\right)_{25^\circ}$ |
| 0,020 258 | 1 | 30,66 | 225,6 | 0,011 14 | 0,011 12 | 15,24 | 223,9 | 0,011 05 |
| 0,041 786 | 2 | 62,63 | 460,8 | 0,011 028 | 0,011 01 | 31,22 | 458,5 | 0,010 97 |
| 0,087 402 | 3 | 129,13 | 950,1 | 0,010 870 | 0,010 85 | 64,44 | 946,6 | 0,010 83 |
| 0,098 760 | 4 | 145,48 | 1070,3 | 0,010 838 | 0,010 82 | 72,63 | 1066,8 | 0,010 80 |

| c_g | z | 4 cm-Küvette | | | |
|-----------|-----|--------------------|--------------------------------------|--|---|
| | | $m_{\text{korr.}}$ | $(\Delta n \cdot 10^6)_{25,1^\circ}$ | $\left(\frac{\Delta n}{c_g}\right)_{25,1^\circ}$ | $\left(\frac{\Delta n}{c_g}\right)_{25,1^\circ} \cdot 0,9985$ |
| 0,069 660 | 3 | 103,27 | 759,8 | 0,010 907 | 0,010 893 |
| 0,081 908 | 3 | 121,11 | 891,1 | 0,010 879 | 0,010 864 |
| 0,103 550 | 3 | 152,30 | 1120,5 | 0,010 820 | 0,010 804 |

| c_g | z | 2 cm-Küvette | | | z | 1 cm-Küvette | | |
|-----------|-----|--------------------|--------------------------------------|--|-----|--------------------|--------------------------------------|--|
| | | $m_{\text{korr.}}$ | $(\Delta n \cdot 10^6)_{25,1^\circ}$ | $\left(\frac{\Delta n}{c_g}\right)_{25,1^\circ}$ | | $m_{\text{korr.}}$ | $(\Delta n \cdot 10^6)_{25,1^\circ}$ | $\left(\frac{\Delta n}{c_g}\right)_{25,1^\circ}$ |
| 0,069 660 | 1 | 51,63 | 758,3 | 0,010 886 | 1 | 25,57 | 757,2 | 0,010 870 |
| 0,081 908 | 2 | 60,57 | 889,7 | 0,010 862 | 1 | 30,02 | 889,1 | 0,010 854 |
| 0,103 550 | 2 | 76,20 | 1119,3 | 0,010 809 | 1 | 37,77 | 1118,6 | 0,010 802 |

1) Die Konzentration ist hier als c_g anstatt als c_v angegeben, in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren.

2) Die Ergebnisse stimmen mit denen von A. Kruis, a. a. O., innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Tabelle 11



| c_g | z | 4 cm-Küvette | | | | z | 2 cm-Küvette | | | |
|-----------|-----|--------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|-----|--------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| | | $m_{\text{korr.}}$ | $(\Delta n) \cdot 10^6 / 25,2^\circ$ | $(\frac{\Delta n}{c_g}) / 25,2^\circ$ | $(\frac{\Delta n}{c_g}) / 25,2^\circ \cdot 0,9985$ | | $m_{\text{korr.}}$ | $(\Delta n) \cdot 10^6 / 25,2^\circ$ | $(\frac{\Delta n}{c_g}) / 25,2^\circ$ | |
| 0,003 690 | 1 | 5,94 | 43,7 | 0,011 84 | 0,011 82 | 0 | 2,90 | 42,6 | 0,011 54 | |
| 0,006 338 | 1 | 10,23 | 75,3 | 0,011 88 | 0,011 86 | 0 | 5,13 | 75,4 | 0,011 89 | |
| 0,010 160 | 1 | 16,58 | 122,0 | 0,012 01 | 0,011 99 | 1 | 8,20 | 120,5 | 0,011 86 | |
| 0,019 539 | 2 | 31,99 | 235,4 | 0,012 05 | 0,012 03 | 1 | 15,97 | 234,6 | 0,012 01 | |
| 0,030 612 | 3 | 49,92 | 367,3 | 0,012 00 | 0,011 98 | 1 | 24,94 | 366,3 | 0,011 97 | |
| 0,040 857 | 4 | 66,47 | 489,0 | 0,011 97 | 0,011 95 | 2 | 33,20 | 487,7 | 0,011 936 | |
| 0,051 508 | 4 | 83,63 | 615,3 | 0,011 946 | 0,011 928 | 2 | 41,75 | 613,2 | 0,011 906 | |
| 0,072 830 | 6 | 117,73 | 866,2 | 0,011 893 | 0,011 875 | 3 | 58,81 | 863,9 | 0,011 861 | |

Tabelle 12



| c_g | z | 4 cm-Küvette | | | | z | 2 cm-Küvette | | | |
|-----------|-----|--------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|-----|--------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| | | $m_{\text{korr.}}$ | $(\Delta n) \cdot 10^6 / 20,2^\circ$ | $(\frac{\Delta n}{c_g}) / 20,2^\circ$ | $(\frac{\Delta n}{c_g}) / 20,2^\circ \cdot 0,9985$ | | $m_{\text{korr.}}$ | $(\Delta n) \cdot 10^6 / 20,2^\circ$ | $(\frac{\Delta n}{c_g}) / 20,2^\circ$ | |
| 0,002 096 | 0 | 3,38 | 24,8 | 0,011 85 | 0,011 83 | — | — | — | — | |
| 0,005 352 | 1 | 8,75 | 64,4 | 0,012 02 | 0,012 00 | 0 | 4,38 | 64,3 | 0,012 02 | |
| 0,009 963 | 1 | 16,29 | 119,9 | 0,012 03 | 0,012 01 | 1 | 8,16 | 119,8 | 0,012 03 | |
| 0,018 011 | 2 | 29,43 | 216,5 | 0,012 02 | 0,012 002 | 1 | 14,73 | 216,4 | 0,012 016 | |
| 0,042 453 | 3 | 69,04 | 508,0 | 0,011 966 | 0,011 948 | 2 | 34,49 | 506,6 | 0,011 934 | |
| 0,058 244 | 4 | 94,36 | 694,2 | 0,011 920 | 0,011 902 | 2 | 47,22 | 693,5 | 0,011 907 | |
| 0,080 640 | 6 | 129,98 | 956,3 | 0,011 859 | 0,011 841 | 3 | 65,09 | 956,1 | 0,011 857 | |
| 0,094 005 | 7 | 151,38 | 1113,7 | 0,011 848 | 0,011 830 | 3 | 75,64 | 1111,1 | 0,011 820 | |

zeigt sich wieder das Maximum bei $c = 0,01 - 0,02$. Auf diesen interessanten Zusammenhang weisen bereits Geffcken und Mitarbeiter¹⁾ gelegentlich ihrer Messungen der Äquivalentrefraktion von NaCl , KCl , Na_2SO_4 hin. Danach zeigen $\Phi - \Phi_0$ ²⁾ und $\Pi_0 - \Pi$ ²⁾ als Funktion von $\sqrt{c_g}$ aufgetragen unterhalb $c_g = 0,1$ n innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Verlauf. Somit ist für die Π -Kurve ebenso wie für die Φ -Kurve die gleiche nur ladungsbedingte Grenzneigung zu erwarten, wenn die $\Phi - \Phi_0$ - und $\Pi_0 - \Pi$ -Kurven bei kleinen Konzentrationen asymptotisch ineinander übergehen. Wie weit das gerade bei verdünnten Lösungen zutrifft, wird man auf Grund der vorliegenden Dichtemessungen und der Brechungsindexmessungen mit einer 50 cm-Küvette, wie sie Geffcken und Kruis in ihrer Arbeit verwenden, feststellen können. Da die Π -Kurve ein-

1) W. Geffcken, A. Kruis u. Ch. Beckmann, Ztschr. phys. Chem. (B) 23. S. 190. 1933.

2) Vgl. § 5.

facher als die Konzentrationsabhängigkeit von Φ mit hoher Genauigkeit zu bestimmen ist, kann man dann die Abweichungen von der Debye-Hückelschen Theorie, wie sie z. B. bei Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MgSO_4 , Na_2SO_4 auf Grund der Dichtemessungen gefunden werden, ebenfalls genau feststellen.

§ 7. Die Äquivalentrefraktion

In der Tab. 13 sind für Na_2CO_3 und K_2CO_3 c_v , r_0 , $r_0\Phi$, II und R der Gl. (7) zusammengestellt. Bei Na_2CO_3 sind alle Werte auf 25° umgerechnet, für K_2CO_3 sind die Werte für 18° angegeben.

Tabelle 13
Äquivalentrefraktion R

| c_v | Φ | $r_0\Phi = \Phi_1$ | II | $R = \Phi_1 + II$ |
|--|--------|--------------------|-------|-------------------|
| a) Na_2CO_3 (25°) | | | | |
| 0,003 679 | — 2,16 | — 0,445 | 6,652 | 6,207 |
| 0,006 319 | — 2,40 | — 0,492 | 6,670 | 6,178 |
| 0,010 130 | — 2,45 | — 0,503 | 6,744 | 6,241 |
| 0,019 482 | — 2,39 | — 0,491 | 6,766 | 6,275 |
| 0,030 523 | — 2,30 | — 0,473 | 6,738 | 6,265 |
| 0,040 738 | — 2,20 | — 0,452 | 6,723 | 6,271 |
| 0,051 357 | — 2,08 | — 0,428 | 6,705 | 6,277 |
| 0,072 617 | — 1,87 | — 0,383 | 6,675 | 6,292 |
| 0,093 142 | — 1,73 | — 0,355 | 6,668 | 6,313 |
| b) K_2CO_3 (18°) | | | | |
| 0,002 093 | 7,38 | 1,516 | 6,677 | 8,193 |
| 0,005 350 | 7,06 | 1,452 | 6,770 | 8,231 |
| 0,009 950 | 6,94 | 1,426 | 6,782 | 8,208 |
| 0,017 986 | 6,88 | 1,414 | 6,778 | 8,192 |
| 0,042 395 | 7,02 | 1,443 | 6,747 | 8,189 |
| 0,058 164 | 7,12 | 1,463 | 6,721 | 8,184 |
| 0,080 528 | 7,33 | 1,506 | 6,686 | 8,192 |

Der Abfall der Äquivalentrefraktion mit abnehmender Konzentration scheint bei Na_2CO_3 stärker zu werden, als er bis zu $c_v = 0,1n$ gefunden wurde¹⁾. Die Fehlergrenzen sind aber noch so groß, daß man nicht eindeutig sagen kann, ob der etwas stärkere Abfall reell ist. Bei K_2CO_3 müßte man den gleichen Verlauf wie bei Na_2CO_3 erwarten, doch findet sich keine Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion. Die Messungen zeigen aber dennoch, daß die Äquivalentrefraktion der Carbonate durch die Abhängigkeit der spezifischen Verdichtung von der Konzentration nicht wesentlich beeinflußt wird. Wie weit die Äquivalentrefraktion mit gegen Null

1) W. Geffcken u. D. Price, a. a. O.

strebendem c_v noch abnimmt, kann erst auf Grund genauerer Berechnungsindexmessungen entschieden werden. Die Genauigkeit der Dichtebestimmung ist ausreichend¹⁾.

Zusammenfassung

Unter Anwendung des Differentialprinzips auf eine von Kohlrausch und Hallwachs angegebene Auftriebsmethode wurde eine Apparatur zur Bestimmung kleiner Dichteunterschiede entwickelt, die anderen Präzisionsmethoden in der Einfachheit des Aufbaues und in der Leistungsfähigkeit überlegen ist. Die Genauigkeit der Auftriebsmethode beträgt jetzt bei den verdünntesten Lösungen 4—5 Einheiten der 8. Dezimalen der Dichte.

Mit dieser Versuchsanordnung wurde die Dichte von 6 starken Elektrolyten (NaCl , KCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) gemessen, und der Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Verdichtung im Konzentrationsbereich von $c_v = 0,1$ n bis $c_v = 0,0007$ n festgelegt.

Das nach Redlich und Rosenfeld aus der Debye-Hückel-schen Elektrolytheorie folgende Quadratwurzelgesetz für die spezifische Verdichtung beschreibt die Meßergebnisse nur angenähert. Besonders deutliche systematische Abweichungen von der theoretischen Geraden zeigen sich bei den Sulfaten und Carbonaten, und zwar im Gegensatz zur theoretischen Erwartung gerade bei großen Verdünnungen.

Eine Darstellung der spezifischen Verdichtung als Funktion der Quadratwurzel aus der Volumenkonzentration durch zwei Geraden mit verschiedener Neigung oberhalb und unterhalb der Konzentration c_v etwa $0,01$ n liefert gute Übereinstimmung mit den Messungen.

Danach zeigt sich, daß bei $c_v =$ etwa $0,01$ n die theoretische Grenzneigung fast erreicht ist. Bei kleineren Konzentrationen treten jedoch starke Abweichungen auf. Einflüsse der unvollständigen Dissoziation und Strukturänderungen des Wassers durch gelöste Ionen auf die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Verdichtung werden diskutiert.

Zur Erklärung für das abweichende Verhalten der Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Verdichtung bei den Carbonaten

1) Dabei ist ein Umstand um so weniger bedauerlich, als die Absolutwerte für die Äquivalentrefraktion bei Na_2CO_3 nicht genau an die von Geffcken und Price mitgeteilten anschließen. Diese kleine Differenz ist bedingt durch den Unterschied im Absolutwert der σ -Werte. Vgl. auch (Teil I) § 8.

wird die Hydrolyse herangezogen. Auf Grund dieser Annahme werden für Na_2CO_3 und K_2CO_3 die Hydrolysengrade berechnet.

Es wurden Brechungsindexmessungen ausgeführt, um die Äquivalentrefraktion für die Carbonate zu bestimmen. Die aus den Dichtemessungen folgenden Anomalien der spezifischen Verdichtung haben keinen bedeutenden Einfluß auf die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Albertus-Universität zu Königsberg (Pr.) ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. Gans möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung und Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Mein Dank gebührt besonders Herrn Dozent Dr. H. Volkmann für wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Ferner bin ich Herrn Prof. Dr. H. A. Stuart und Herrn Prof. Dr. W. Schütz als den späteren Institutsdirektoren für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. F. Eisenlohr danke ich bestens für die freundliche Überlassung des Zeiss'schen Interferometers.

Berlin-Siemensstadt, Quellweg 17, 18. Dezember 1937.

(Eingegangen 27. Februar 1938)

**Einfluß transversaler Magnetfelder
auf Elektrizitäts- und Wärmeleitung reiner Metalle
bei tiefer Temperatur**

Von E. Grüneisen und H. Adenstedt

(Mit 22 Abbildungen)

1. Die folgende Untersuchung soll weitere Beispiele für die Anisotropie der magnetischen Feldwirkung auf Elektrizitäts- und Wärmeleitung von Metalkristallen geben und die Frage klären, ob für das eine oder andere Metall Elektronen- und Gitteranteil der Wärmeleitung sich durch ein starkes Magnetfeld trennen lassen. Hinsichtlich des zweiten Ziels ist eine Aussicht auf Erfolg nur dann gegeben, wenn die Elektronenleitung eine relativ starke Änderung im Magnetfeld erfährt. Bekanntlich (1) ist die relative Vergrößerung des elektrischen Widerstandes um so stärker, je reiner das Metall und je tiefer die Temperatur ist. Sie hängt außerdem von der Art des Metalls ab, doch ist bisher nicht bekannt, welche Umstände eine starke magnetische Widerstandsänderung bedingen.

Das bekannteste Beispiel für eine solche ist ja das Wismut. Daher hat man an ihm auch die Anisotropie der magnetischen Feldwirkung nicht allein für das elektrische, sondern auch für das thermische Leitvermögen (WL_V) mehrfach gemessen. In Marburg und Leiden wurde aus dem verhältnismäßig kleinen Feldeinfluß auf das WL_V auf eine wegen der hohen Wiedemann-Franz-Lorenz-schen Zahl schon früher vermutete starke Gitterleitung geschlossen.

Bei -195°C läßt sich nur etwa $\frac{1}{5}$, bei -253° nur etwa $\frac{1}{14}$ des WL_V durch starke Magnetfelder beseitigen, also auf Elektronenleitung zurückführen. In Übereinstimmung mit den einleitenden Bemerkungen zeigte sich übrigens, daß de Haas, Gerritsen und Capel (2) mit ihrem reineren Bi zu eindeutigerer Extrapolation gelangten, als Grüneisen und Gielessen (3) mit weniger reinem Bi. Die bei reinerem Bi stärkere Verkleinerung der Elektronenleitung läßt den Grenzwert des WL_V, die Gitterleitung, schon bei kleineren Magnetfeldern erreichen, wobei dann auch die Anisotropie der Feldwirkung verschwindet, die bei Grüneisen und Gielessen im gleichen Magnetfeld noch deutlich war.

Angeregt durch die Untersuchungen von Justi und Scheffers (4) haben wir uns dann auch regulären Metallen zugewandt. Über die ersten Versuche an einem Wolframkristall W 1 bis etwa 6000 Oe

haben wir kurz berichtet (5). Sie sind jetzt bis zu stärkeren Feldern und mit einem zweiten Wolframkristall W 13a fortgeführt. Außerdem konnten wir die kubischen Metalle Cu, Ag, Pt und das hexagonale Beryllium im Zustande selten hoher Reinheit untersuchen, letzteres allerdings nur parallel zur hexagonalen Achse. Dabei haben wir z. T. auf die einkristalline Struktur, also auf die Feststellung der Anisotropie des magnetischen Feldeinflusses verzichten müssen.

Die Versuche ergeben, daß in allen Kristallen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, in Beryllium auch bei -195° , die magnetische Feldwirkung auf das elektrische und thermische LV. anisotrop ist, und daß der Anteil der Gitterleitung bei den untersuchten Metallen wahrscheinlich nur einen *kleinen* Bruchteil der Gesamtwärmeleitung ausmacht. Der in der vorläufigen Mitteilung für W 1 geschätzte Bruchteil $\frac{1}{7}$ war sicher noch zu hoch.

2. *Versuchsanordnung.* Das WL.V. λ wurde wie früher mit Goens (6) und Reddemann (7) nach der Methode des stationären Wärmestroms gemessen. Um zu höheren Feldern zu kommen als in (5) (wassergekühlter Magnet von Max Kohl mit kleinerem Polabstand von 2,6 cm), wurde eine neue Anordnung (Abb. 1a und b) gewählt.

Abb. 1 stellt die Form der λ -Apparate I und II dar; beide waren ganz gleich und aus demselben Material gebaut. Die Probe I ist oben und unten an Cu-Zwischenstücke 2 und 3 angelötet¹⁾; davon ist 2 in die 7 mm starke Cu-Grundplatte 4 eingeschraubt und 3 trägt die Heizspule 5. In der Zeichnung sind zur Stützung der Probe I noch zwei Glasstäbchen 6 von 6,4 cm Länge und 1,8 mm Durchmesser eingezeichnet, die das obere und untere Cu-Stück verbinden; sie wurden nur dann benutzt, wenn die Proben eine zu geringe Festigkeit hatten, um die verhältnismäßig schwere Heizspule frei zu tragen (z. B. bei Ag, Pt und Be). An der Probe sind die beiden Thermo-elemente Konstantan-Manganin (Ko/Mng) angedeutet, ihre vier Drähte führen direkt zu den vier Nebenlötstellen 7 am Cu-Boden; diese waren genau so geformt und befestigt, wie früher bei Grüneisen und Reddemann (7). Die an die Cu-Plättchen angelöteten Cu-Drähte 8

1) Die Messungen waren wesentlich erschwert bei solchen Proben, die sich nicht löten ließen. Wir haben da die Probestäbchen mit den Zwischenstücken dadurch in guten Wärmekontakt gebracht, daß wir sie einige Millimeter in die Cu-Stücke einsenkten und den Zwischenraum mit Woodmetall vergossen. Die Thermo-elemente wurden an solche Proben angeklemt, oder es wurde um den Stab eine schmale, eng anliegende Manschette aus wenigen Windungen dünnen Cu-Drahtes (0,05 mm Durchmesser) gewickelt, die dann mit dem Thermo-element verlötet wurde. Das Lötzinn füllte auch die Lücken zwischen Probe und Cu-Draht, so daß der Wärme- und Elektrizitätsübergang bei sorgfältiger Ausführung der Ringe gut war.

sind in Hartgummiröhrchen isoliert durch die Grundplatte hindurchgeführt; an ihren oberen Enden wurden jedesmal die 0,05 mm starken

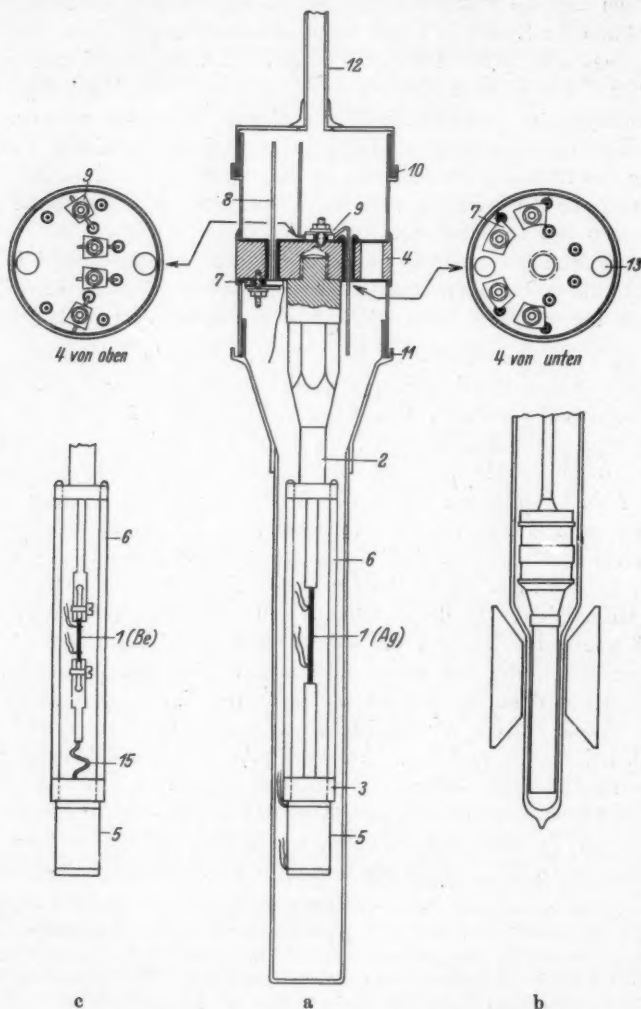


Abb. 1. Form der Wärmeleitungsapparate I und II

Cu-Zuleitungen angelötet. Die Wärmeabgabestellen 9 für die vier Spulenzuleitungsdrähte befanden sich an der Oberfläche des

Cu-Bodens und glichen in ihrer Form etwa den Nebenlötstellen. Der Apparat konnte bei 10 und 11 mit Woodmetall vakuumdicht zugelötet und durch das Neusilberrohr 12 (5 mm Durchmesser, 0,2 mm Wandstärke) evakuiert werden. Wie früher wurden die Zuleitungen durch das Neusilberrohr herausgeführt, an dem der ganze Aufbau hing. Zwei Löcher 13 im Cu-Boden dienten zum Evakuieren des unteren Raumes.

Bei dieser neuen Anordnung liegen die Nebenlötstellen, sobald ein Wärmestrom fließt, natürlich nicht genau auf der Temperatur des Bades, sondern wegen des Temperatursprunges an der Grenze Cu-Boden-Badflüssigkeit und infolge des radialen Wärmewiderstandes

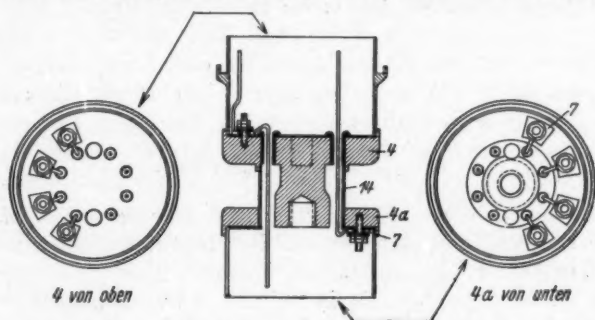


Abb. 2. Anordnung der Grundplatte bei Apparat III

im Cu-Boden etwas höher. Wir nahmen an, daß diese Temperaturerhöhung über das Bad wegen des guten LV. des Bodens verschwindend klein sei oder doch wenigstens infolge des gleichmäßigen Aufbaues für alle vier Nebenlötstellen die gleiche; dann war sie für die λ -Berechnung belanglos.

Durch Unstimmigkeiten bei dem Wolframkristall W 1, der als einziger im Apparat I untersucht wurde, sahen wir uns dann aber veranlaßt, eine neue Anordnung — Apparat III — zu treffen und uns dabei wieder der früheren Form anzunähern, bei der die Nebenlötstellen von dem an das Bad abfließenden Wärmestrom thermisch isoliert waren. Es wurde deshalb, wie Abb. 2 zeigt, für die Nebenlötstellen 7 ein besonderer Cu-Ring 4a angebracht, der weitgehend vom Bade umspült war. Er war von dem eigentlichen Cu-Boden 4, auf den (in einen angedrehten Fortsatz) der Probestab mit seinem Zwischenstück aufgeschraubt war und auf dem sich auch die Wärmeabgabestellen der Spulenzuleitungen befanden, durch ein kurzes Neusilberrohr 14 thermisch gut isoliert. Sonst blieb der Aufbau derselbe. Über die Bewährung der Apparate I, II, III vgl. Abschn. 7.

Die Messung des elektrischen Widerstandes erfolgte stets in derselben Anordnung wie die von λ , jedoch so, daß der Probestab dabei direkt in das Bad eintauchte. Dazu wurde die untere Messingkappe bei 11 abgelötet, die Heizspule abgenommen und an das untere Cu-Zwischenstück 3 ein besonderer Stromdraht angeschraubt. Als zweiter Stromdraht diente das Neusilberrohr. Der Widerstand wurde unter Benutzung der beiden Konstantan- oder Manganindrähte als Potentialsonden mit dem Kompensationsapparat (Diebelhorst-Otto Wolff) gemessen.

Kubisch-flächenszentrierte Kristalle

3. Kupfer „Cu 12“: Aus einem natürlichen Kristall vom Lake Superior herausgesägt und befeilter, dann bei 380° 3 Std. getemperter Streifen von 3,3 cm Länge und einem rechteckigen Querschnitt von $2,5 \times 0,55 \text{ mm}^2$. Der hohe Reinheitsgrad folgt aus dem kleinen Widerstandsverhältnis

$$r_{-252,84^\circ} = \frac{R_i}{R_0} = 0,00084^1).$$

Beim Einsetzen in den λ -Apparat II trat eine schwache Biegung ein, die rückgängig gemacht wurde. Der Restwiderstand hatte sich dadurch erhöht: $r_{-252,82^\circ} = 0,00092$. In diesem Zustand erfolgten die λ - und ϱ -Messungen, wie sie in Tabellen 1 und 2 mitgeteilt sind. Der Formfaktor für die Meßstrecke $l = 2,48 \text{ cm}$ zwischen den Lötstellen der Thermolemente wurde aus dem für 0° C angenommenen spezifischen Widerstand $\varrho_0 = 1,56 \cdot 10^{-6}$ und dem gemessenen Widerstand R_0 berechnet.

Nach den Ätzreflexen beurteilt war die Probe im wesentlichen von einheitlicher kristallographischer Orientierung: Die Stabachse, also auch Stromrichtung J , bildete mit den Würfelkanten die Winkel 22, 69 und 83°, lag also für unsere Messungen ungünstig zum Kristallgitter. Das hatte zur Folge, daß der magnetische Feldvektor bei Drehung in einer Ebene $\perp J$ (Drehwinkel ϑ) im allgemeinen keine einfache Lage zum Kristallgitter annahm. Immerhin war für $\vartheta = 0^\circ$ H etwa $\parallel [100]$, für $\vartheta = -42^\circ$ etwa $\parallel [110]$.

Ohne Magnetfeld ergaben sich für den elektrischen und thermischen spezifischen Widerstand

$$\varrho_{-252,82^\circ} = 1,43_2 \cdot 10^{-6} [\Omega \text{ cm}]; \quad w_{-252,0^\circ} = 1,16_4 \cdot 10^{-2} [\text{W}^{-1} \text{ cm Grad}].$$

Nach Erregung eines Feldes von 12200 Oe waren beide Widerstände beträchtlich vergrößert und abhängig von der Richtung ϑ des

1) Vgl. mit dem bisher besten Kupfer, das aus demselben Kristall stammt: Ann. d. Phys. [5] 16. S. 530. 1933, Tab. 5.

Feldes zum Kristall. In Abb. 3 ist der Gang von ϱ (linke Skala) und w (rechte Skala) mit ϑ dargestellt. Bezeichnen wir als Vergrößerung v das Verhältnis des Widerstandes mit H zu dem ohne H (bei gleicher Temperatur), so sind die maximalen und minimalen Vergrößerungen von ϱ und w durch 12200 Oe (vgl. Abb. 3):

bei $t = -252,82^\circ \text{C}$

$v(\varrho)_{\max} = 6,75$;

$v(\varrho)_{\min} = 2,93$;

bei $t = -252,0^\circ \text{C}$

$v(w)_{\max} = 2,19$;

$v(w)_{\min} = 1,83$.

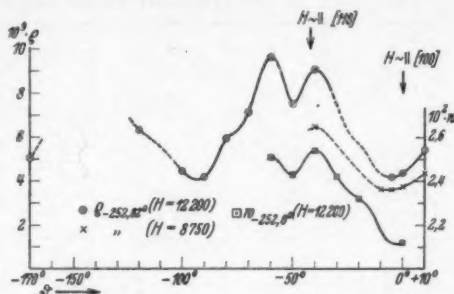


Abb. 3. Cu 12: $\varrho_{-252,82^\circ}$ und $w_{-252,0^\circ}$ bei Drehung der Feldrichtung für $H = 12,2$ bzw. $8,75$ kOe

Vergrößerung und Anisotropie¹⁾ sind also für ϱ viel stärker, als für w .

Die Änderung der Widerstände $\Delta\varrho$ und Δw mit H wurde nur für die beiden Feldrichtungen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = -40^\circ$ gemessen, also

annähernd im Minimum und Maximum der Feldwirkung. Das Ergebnis zeigt Abb. 4 und Tabellen 1 und 2. Im Maximum ist das Wachstum beider Widerstände beschleunigt, im Minimum verzögert, die Anisotropie daher mit H zunehmend. Eine Proportionalität von $\Delta\varrho$ und Δw mit H^2 besteht nicht. Daß bei 2,28 kOe der Unterschied der nur kleinen Δw_{\max} und Δw_{\min} das Vorzeichen wechselt (vgl. Tab. 2), kann nicht verbürgt werden.

Die Zunahme von ϱ für Cu 12 verhält sich demnach ähnlich, wie die für Au 5 bei Justi und Scheffers (a. a. O. I, Abb. 5) bei

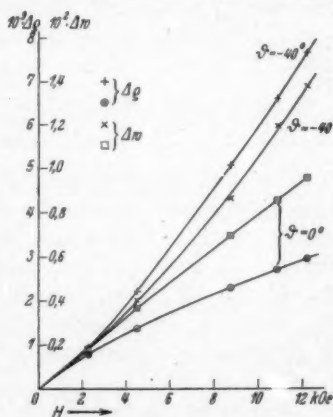


Abb. 4. Cu 12: Anstieg von $\Delta\varrho_{-252,82^\circ}$ und $\Delta w_{-252,0^\circ}$ mit H (transversal)

- 1) Wir verstehen unter Anisotropie der Feldwirkung den Quotienten

$$A(\varrho) = \frac{\Delta\varrho_{\max}}{\Delta\varrho_{\min}} = \frac{v_{\max} - 1}{v_{\min} - 1}; \text{ entsprechend } A(w).$$

Tabelle 1¹⁾

Cu 12: Spezifischer elektrischer Widerstand ϱ bei $-252,82^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von H für die Richtungen etwa minimaler ($\vartheta = 0$) und maximaler Feldwirkung ($\vartheta = -40^\circ$)

| H in Oe | $\vartheta = 0^\circ$ (min) | | $\vartheta = -40^\circ$ (max) | | Anisotropie $A(\varrho)$ |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | $\varrho \cdot 10^9$ | $\Delta\varrho \cdot 10^9$ | $\varrho \cdot 10^9$ | $\Delta\varrho \cdot 10^9$ | |
| 0 | 1,43 | — | 1,43 | — | — |
| 2 280 | 2,22 | 0,78 ₄ | 2,39 | 0,96 | 1,23 |
| 4 490 | 2,80 | 1,37 | 3,64 | 2,21 | 1,61 |
| 8 750 | 3,73 | 2,30 | 6,48 | 5,05 | 2,20 |
| 10 880 | 4,14 | 2,71 | 8,03 | 6,60 | 2,44 |
| 12 200 | 4,39 | 2,96 | 9,09 | 7,66 | 2,59 |

Tabelle 2

Cu 12: Thermisches LV. λ und Widerstand w bei -252°C in Abhängigkeit von H für die Richtungen $\vartheta = 0$ und -40°

| H in Oe | $\vartheta = 0^\circ$ (min) | | | | $\vartheta = -40^\circ$ (max) | | | | $A(w)$ |
|--------------|-----------------------------|------------------|--|---|-------------------------------|------------------|--|---|--------|
| | t in $^\circ\text{C}$ | λ_t | $w \cdot 10^3$ $-252,0^\circ\text{C}$ | $\Delta w \cdot 10^3$ $-252,0^\circ\text{C}$ | t in $^\circ\text{C}$ | λ_t | $w \cdot 10^3$ $-252,0^\circ\text{C}$ | $\Delta w \cdot 10^3$ $-252,0^\circ\text{C}$ | |
| 0 | $-252,0_3$ | 86 ₁₁ | 1,16 | — | $-252,0_3$ | 86 ₁₁ | 1,16 | — | — |
| 2 280 | $-252,0_3$ | 74 ₇₇ | 1,34 | 0,18 | $-252,0_3$ | 75 ₇₇ | 1,32 | 0,16 | 1(2) |
| 4 490 | $-252,0_3$ | 65 ₃₄ | 1,53 | 0,37 | $-252,0_1$ | 64 ₃₀ | 1,56 | 0,40 | 1,08 |
| 8 750 | $-251,9_3$ | 53 ₃₄ | 1,86 | 0,70 | $-251,9_3$ | 49 ₁₁ | 2,03 | 0,86 ₄ | 1,23 |
| 10 880 | $-251,9_7$ | 49 ₃₄ | 2,02 | 0,86 | $-251,9_6$ | 42 ₃₄ | 2,36 | 1,19 ₄ | 1,39 |
| 12 200 | $-251,9_6$ | 47 ₃₀ | 2,12 | 0,96 | $-251,9_6$ | 39 ₃₀ | 2,54 | 1,38 ₄ | 1,44 |

$20,38^\circ\text{K}$ und etwas höheren Feldern. Außerdem ist interessant, daß die genannten Autoren für ihr im Vergleich mit Cu 12 sehr unreines Cu in ihrer Tab. 3 eine magnetische Widerstandsänderung $\Delta\varrho$ angeben, die zwar geringer, aber doch von gleicher Größenordnung wie die von Cu 12 ist. Danach scheint es, daß $\Delta\varrho$ für Cu nicht sehr stark von der Reinheit abhängt. Dagegen ist $\Delta\varrho/\varrho$ infolge des viel höheren Restwiderstandes bei Justi und Scheffers etwa 100mal kleiner als bei Cu 12.

Wir halten es deshalb für zweckmäßig, die Wirkung des Feldes durch die Änderung des spezifischen Widerstandes zu beschreiben²⁾.

1) Die Einheit für ϱ ist [$\Omega\text{ cm}$], für w [$\text{W}^{-1}\text{ cm Grad}$], für λ entsprechend.

2) Dadurch, daß man $\Delta\varrho$ durch den Widerstand bei 0°C dividiert, gewinnt man die Unabhängigkeit von den Dimensionsfehlern der Probe und erhält Zahlen, die im wesentlichen $\Delta\varrho$ proportional bleiben. Doch ist die Wahl des Eispunktes hier willkürlich, was sich beim Vergleich verschiedener Metalle auswirkt.

In Abb. 5 ist noch das WL.V. λ als Funktion von H für $\vartheta = 0$ und -40° dargestellt. Hieraus läßt sich ebensowenig auf einen konstanten Gitterleitungswert λ_g für große H schließen, wie aus Abb. 4 auf ein Konstantwerden von Δw . Wir kommen in Abschn. 11 auf die Frage der Gitterleitung zurück.

Von Interesse ist noch, den Einfluß des Feldes auf die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Größe $L = \varrho/(Tw)$ kennenzulernen. Da ϱ und w bei etwas verschiedenen Temperaturen gemessen sind, können sie nicht ohne weiteres kombiniert werden. Wir rechneten die ϱ von $-252,82$ auf $-252,0^\circ$ durch Addition von $0,18$ bis $0,17 \cdot 10^{-9}$ um, was allerdings für die Widerstände in höheren Feldern ungenau ist, aber für den vorliegenden Zweck genügt. Tab. 3 zeigt das Ergebnis: L wächst mit steigendem Felde, ähnlich, wie durch eine Gitterstörung. Der Anstieg ist im Maximum der Feldwirkung ($\vartheta = -40^\circ$) stärker als im Minimum ($\vartheta = 0^\circ$).

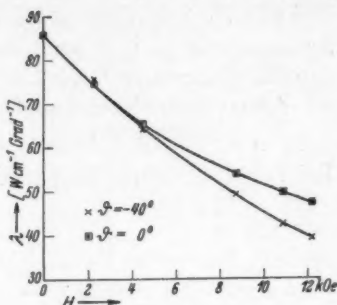


Abb. 5. Cu 12: Änderung von $\lambda_{-252,0^\circ}$ im Magnetfeld

Tabelle 3

Cu 12: Änderung von $L = \frac{\varrho}{Tw}$ bei $-252,0^\circ$ C im Magnetfeld H

| $H =$ | 0 | 2280 | 4490 | 8750 | 10880 | 12200 Oe |
|--|------|------|------|------|-------|----------|
| $L \cdot 10^9$ ($\vartheta = 0^\circ$) | 0,65 | 0,84 | 0,92 | 0,99 | 1,01 | 1,02 |
| $L \cdot 10^9$ ($\vartheta = -40^\circ$) | 0,65 | 0,92 | 1,15 | 1,55 | 1,64 | 1,72 |

4. Silber „Ag 37“ (Atomgewichtssilber von Herrn Hönigschmid): Aus einem elektrolytisch abgeschiedenen grobkristallinen Stück wurde ein Stäbchen von 2 cm Länge und etwa 1 mm^2 quadratischem Querschnitt gefeilt und dann bei 350° getempert. Es zeigte nach Ätzung starke Zerklüftung und keine ganz einheitliche Orientierung. Da es aber sehr rein war, wurden die Versuche doch an diesem Stück durchgeführt. Es hatte ein Widerstandsverhältnis

$$r_{-252,61^\circ \text{ C}} = 0,00293^1),$$

was einem Restverhältnis von nur wenigen 10^{-4} entspricht.

1) W. Meißner fand früher an einem Hönigschmid'schen Ag-Stück der gleichen Sendung das gleiche Widerstandsverhältnis.

Die Meßlänge betrug etwa 1,5 cm; der Formfaktor wurde aus dem bei 0° C gemessenen elektrischen Widerstand und dem angenommenen $\rho_0 = 1,49 \cdot 10^{-6}$ berechnet zu $\frac{l}{q} = 215$.

Für die λ -Messung in Apparat II bei -253° C kam weder der Strahlungsverlust, noch der Leitwert der dem weichen Silberstäbchen parallel geschalteten Glasstäbe neben dem des Silbers in Betracht.

Ohne Magnetfeld ergab sich

$$\rho_{-252,81^\circ} = 4,37 \cdot 10^{-9} [\Omega \text{ cm}]; \quad w_{-252,02^\circ} = 3,18 \cdot 10^{-3} [\text{W}^{-1} \text{ cm Grad}].$$

Bei Vorversuchen im Magnetfeld zeigte sich trotz der nicht einheitlichen Orientierung der Ag-Probe deutlich noch eine Anisotropie der Feldwirkung. Ein Maximum lag bei der Feldstellung $\vartheta = +45^\circ$, ein Minimum bei $\vartheta = +1^\circ$. In diesen Stellungen wurde deshalb die Abhängigkeit der Widerstände von H gemessen (Abb. 6 und Tabellen 4 und 5). Die Zunahme von ρ mit H ist kaum beschleunigt¹⁾.

Die maximalen und minimalen Vergrößerungen durch 10850 Oe sind

$$\text{bei } t = -252,81^\circ \text{ C}$$

$$v(\rho)_{\text{max}} = 2,33,$$

$$v(\rho)_{\text{min}} = 2,18;$$

$$\text{bei } t = -252,0^\circ \text{ C}$$

$$v(w)_{\text{max}} = 1,47,$$

$$v(w)_{\text{min}} = 1,40.$$

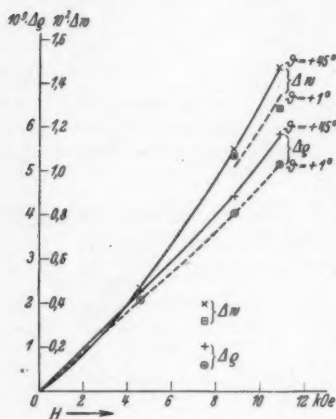


Abb. 6. Ag 37 (Hönigschmid):
Anstieg von $\Delta\rho_{-252,81^\circ}$
und $\Delta w_{-252,0^\circ}$ mit H (transversal)

Tabelle 4

Ag 37: Spezifischer elektrischer Widerstand $\rho_{-252,81^\circ \text{ C}}$
in Abhängigkeit von H für die Richtungen etwa minimaler ($\vartheta = +1^\circ$)
und maximaler Feldwirkung ($\vartheta = +45^\circ$)

| H in Oe | $\vartheta = +1^\circ$ | | $\vartheta = +45^\circ$ | | $\vartheta = +23^\circ$ | |
|--------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $\rho \cdot 10^9$ | $\Delta\rho \cdot 10^9$ | $\rho \cdot 10^9$ | $\Delta\rho \cdot 10^9$ | $\rho \cdot 10^9$ | $\Delta\rho \cdot 10^9$ |
| 0 | 4,37 | — | 4,37 | — | 4,37 | — |
| 4580 | 6,44 | 2,07 | 6,63 | 2,26 | — | — |
| 8810 | 8,40 | 4,03 | 8,80 | 4,43 | 8,67 | 4,30 |
| 10850 | 9,53 | 5,16 | 10,20 | 5,83 | — | — |

¹⁾ Vgl. hierzu W. J. de Haas u. J. W. Blom, Comm. Leiden Suppl. Nr. 82c, die für vielkristallines Ag linearen Anstieg fanden.

Tabelle 5

Ag 37: Thermisches LV. λ und Widerstand w bei -252°C
in Abhängigkeit von H für die Richtungen $\vartheta = +1^{\circ}$ und $+45^{\circ}$.
(Die w sind auf runde Temperaturen $-252,0^{\circ}$ korrigiert)

| H in Oe | $\vartheta = +1^{\circ}$ | | | | $\vartheta = +45^{\circ}$ | | | |
|--------------|------------------------------|-------------|------------------------------------|---|------------------------------|-------------|------------------------------------|---|
| | t in $^{\circ}\text{C}$ | λ_t | $w \cdot 10^3$ $-252,0^{\circ}$ | $\Delta w \cdot 10^3$ $-252,0^{\circ}$ | t in $^{\circ}\text{C}$ | λ_t | $w \cdot 10^3$ $-252,0^{\circ}$ | $\Delta w \cdot 10^3$ $-252,0^{\circ}$ |
| 0 | $-252,0_s$ | 31,4 | 3,19 | — | $-252,0_s$ | 31,4 | 3,19 | — |
| 0 | $-250,3_s$ | 24,4 | — | — | — | — | — | — |
| 4580 | — | — | — | — | $-252,0_s$ | 27,3 | 3,66 | 0,47 |
| 8810 | $-251,9_s$ | 23,3 | 4,26 | 1,07 | $-251,9_s$ | 23,0 | 4,29 | 1,10 |
| 10850 | $-251,9_s$ | 22,0 | 4,48 | 1,29 | $-251,9_s$ | 21,1 | 4,67 | 1,48 |

Die Widerstandsvergrößerung ist also bei Silber viel geringer als bei Kupfer, was wesentlich mit dem kleineren Θ des Silbers, daher relativ größeren Widerständen für $H = 0$, zusammenhängt. Denn die absoluten Zunahmen $\Delta\rho$ und Δw im Magnetfeld sind für Ag keineswegs kleiner als für Cu.

Nach Abb. 7 nimmt λ linear mit H ab und erreicht bei 11 kOe $\frac{2}{3}$ seines Ausgangswertes. Auf einen konstanten Grenzwert λ_g läßt sich hieraus nicht schließen.

Tab. 6 gibt die Änderung der W.-Fr.-L.schen Zahl L mit steigendem H bei -252°C . Die ρ sind von $-252,81$ auf $-252,0^{\circ}$ umgerechnet mit

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{-252^{\circ}} = 0,94 \cdot 10^{-9}.$$

Tabelle 6

Ag 37: Änderung von $L = \frac{\rho}{T w}$ bei -252°C im Magnetfeld

| $H =$ | 0 | 4580 | 8810 | 10850 |
|--|------|------|------|-------|
| $L \cdot 10^3$ ($\vartheta = +1^{\circ}$) | 0,76 | — | 0,99 | 1,08 |
| $L \cdot 10^3$ ($\vartheta = +45^{\circ}$) | 0,76 | 0,95 | 1,05 | 1,11 |

5. Platin „Pt IV 33“, derselbe Draht von 0,6 mm Durchmesser aus dem reinsten von Heraeus hergestellten Platin, der von Gerlach und Riedl (8) durch Spektralanalyse, von W. Meißner (8) durch

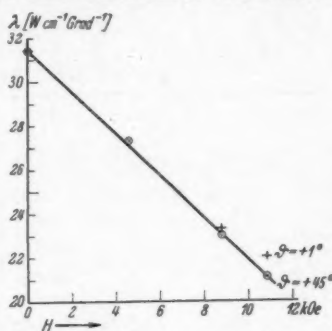


Abb. 7. Ag 37: Abnahme von $\lambda_{-252,0^{\circ}}$ mit wachsendem H

Widerstandsmessung in flüssigem Helium als äußerst rein befunden wurde:

$$r_{-252,6^\circ} = 0,00425; \text{ davon Restwiderstand} = 0,00031.$$

Der Draht, den uns Herr Gerlach freundlichst in einem zugeschmolzenen Glasrohr übersandte, wurde unter Vermeidung von Deformation zwischen den Glasstützen in den W.-L.-Apparat II eingelötet und gab bei $-252,8^\circ$ denselben r -Wert wie bei Meißner. Meßlänge = 3,80 cm; Formfaktor $\frac{l}{q} = 1392$, aus dem Widerstand R_0 und dem für reines Platin angenommenen $\varrho_0^\circ \text{C} = 9,81 \cdot 10^{-6}$ berechnet.

Ohne Magnetfeld ergab sich

$$\varrho_{-252,82^\circ} = 41,7 \cdot 10^{-9} [\Omega \text{ cm}]; \quad w_{-252,0^\circ} = 23,6 \cdot 10^{-2} [\text{W}^{-1} \text{ cm Grad}].$$

Tabelle 7

Pt IV 33 (quasiisotrop): ϱ , λ , w und ihre Änderung im transversalen Magnetfelde bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs

| H in Oe | $t = -252,82^\circ \text{ C}$ | | H in Oe | t in $^\circ \text{ C}$ | λ | $w \cdot 10^2$ $-251,0^\circ \text{ C}$ | $\Delta w \cdot 10^2$ $-251,0^\circ \text{ C}$ |
|--------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------|------------------------------|-----------|--|---|
| | $\varrho \cdot 10^9$ | $\Delta \varrho \cdot 10^9$ | | | | | |
| 0 | 41,6 ₇ | — | 0 | -252,0 ₈ | 4,25 | — | — |
| 2280 | 42,1 ₆ | 0,4 ₉ | 8750 | -251,1 ₀ | 3,97 | 25,5 ₇ | — |
| 4490 | 43,1 ₅ | 1,5 ₁ | | -251,9 ₀ | 3,98 | — | — |
| 8750 | 45,7 ₅ | 4,1 ₁ | | -251,1 ₀ | 3,74 | 26,9 ₅ | 1,3 ₅ |
| 10880 | 47,2 ₇ | 5,6 ₀ | | -251,0 ₈ | 3,63 | 27,6 ₃ | 2,0 ₆ |
| 12200 | 48,2 ₀ | 6,5 ₅ | 12200 | — | — | — | — |

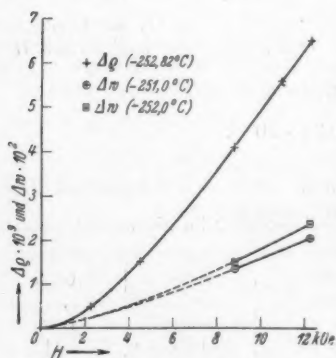


Abb. 8.

Pt IV 33 (Gerlach-Meißner):

Anstieg von $\Delta \varrho_{-252,82^\circ}$

und $\Delta w_{-252,0^\circ}$ mit H (transversal)

Trotz des verhältnismäßig hohen thermischen Widerstands der dünnen Pt-Probe kam der Leistungsverlust durch Strahlung der Heizspule bei -252° C nicht in Betracht. Auch der Wärmetransport durch die Glasstützen betrug nach Schätzung nur etwa 4% von dem durch das Pt und blieb deshalb unberücksichtigt.

Tab. 7 und Abb. 8 geben den Einfluß von H auf ϱ und λ bzw. w . Da der Draht als quasiisotrop anzusehen war, wurden die Widerstände nur in einer Feldrichtung gemessen.

Die Vergrößerung von ϱ und w durch 12200 Oe beträgt

$$\begin{array}{ll} \text{bei } t = -252,82^\circ & \text{bei } t = -252,0^\circ \\ v(\varrho) = 1,16; & v(w) = 1,09. \end{array}$$

Die Vergrößerung ist wieder für ϱ stärker als für w . Sie ist für beide viel kleiner als bei Kupfer und Silber, obwohl Platin und Silber gleiches Θ haben. Dagegen sind die Widerstandszunahmen $\Delta\varrho$ und Δw bei allen drei Metallen von ähnlicher Größenordnung¹⁾. Für Pt erreicht Δw größere Beträge als für Cu und Ag.

Der Anstieg von $\Delta\varrho$ ist anfangs etwas beschleunigt, später fast linear; für Δw gilt ähnliches (Abb. 8). Irgendwelche Voraussagen über einen Grenzwert von Δw oder λ lassen sich aus unseren Messungen nicht machen.

Tabelle 8

Pt IV 33: Änderung von $L = \frac{\varrho}{Tw}$ bei $-252,0^\circ \text{ C}$ im Magnetfeld

| $H =$ | 0 | 8750 | 12200 Oe |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $L \cdot 10^3 =$ | 0,95 ₆ | 0,97 ₈ | 0,99 ₆ |

Die W.-Fr.-L.sche Größe L (Tab. 8) zeigt, entsprechend dem für ϱ und w geringen Widerstandseffekt, mit wachsendem H einen nur schwachen Anstieg bei -252° C . Zur Umrechnung der ϱ von $-252,82$ auf $-252,0^\circ \text{ C}$ benutzten wir $\frac{d\varrho}{dt} = 7,7 \cdot 10^{-9} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Kubisch-raumzentrierte Kristalle

6. Wolfram „W 13a“: Ein Stück des von van Liempt gezüchteten Kristalls, Stabachse $\parallel [100]$, von dem auch Justi und Scheffers in (4) III ein Stück untersucht haben. Der Stab hatte 5,6 cm Länge (Meßlänge 4,1 cm) und einen etwa quadratischen Querschnitt von $0,0251 \text{ cm}^2$. Für den spezifischen elektrischen Widerstand ergab sich

$$\varrho_{0^\circ \text{ C}} = 4,86 \cdot 10^{-6} [\Omega \text{ cm}];$$

für das Widerstandsverhältnis

$$r_{-194,21^\circ} = 0,1230; \quad r_{-252,82^\circ} = 0,00216.$$

Hieraus folgt ein r -Rest von etwa 0,0017, der Kristall leitet also nicht ganz hochwertig.

1) Aus den Angaben von W. J. de Haas u. J. W. Blom (12) würde für Pt bei 23,5 kOe und $14,2^\circ \text{ K}$ folgen $\Delta\varrho = 8 \cdot 10^{-9}$, ein Betrag, der für unser Pt bei etwa 14 kOe und $20,4^\circ \text{ K}$ erreicht würde (vgl. Abb. 8).

* 2) Vgl. W. J. de Haas u. J. de Boer, Comm. Leiden 231c, wo eine Probe gleich reinen Platins untersucht wurde.

Ohne Magnetfeld ergab sich

$$\varrho_{-252,82^\circ} = 1,054 \cdot 10^{-8} [\Omega \text{ cm}]; \quad w_{-252,0^\circ} = 4,53 \cdot 10^{-2} [\text{W}^{-1} \text{ cm Grad}].$$

Ein transversales Magnetfeld erhöhte beide Widerstände, wie nach Justi und Scheffers (4) II, Abb. 2 zu erwarten, am stärksten, wenn $H \parallel [110]$, am schwächsten, wenn $H \parallel [100]$. Diesen beiden Richtungen entsprechen die Einstellungen $\vartheta = -59^\circ$ und -14° am Magneten (Abb. 9). Für den Wärmewiderstand, in Apparat II gemessen, begnügten wir uns mit der Wirkung zweier Feldrichtungen, als welche wir jedoch, vor genauer Kenntnis der Orientierung des Stabes zur Kreisteilung des Magneten, $\vartheta = -50^\circ$ und -5° wählten. Die Abweichung von der Richtung maximaler Wirkung macht kaum etwas aus, dagegen ist die minimale Wirkung bei -5° noch nicht erreicht (Abb. 9).

Die maximalen und minimalen Vergrößerungen durch 12200 Oe sind:

$$\begin{array}{ll} \text{bei } -252,82^\circ \text{ C} & \text{bei } -252,0^\circ \text{ C (etwa)} \\ v(\varrho)_{\text{max}} = 15,2, & v(w)_{\text{max}} = 5,43, \\ v(\varrho)_{\text{min}} = 10,9, & v(w)_{\text{min}} = 4,88^1). \end{array}$$

Tabelle 9

W 13a: Spezifischer elektrischer Widerstand ϱ bei $-252,82^\circ \text{ C}$ in Abhängigkeit von H für die Richtungen minimaler ($\vartheta = -13^\circ$) und maximaler ($\vartheta = -58^\circ$) Feldwirkung

| H in Oe | $\vartheta = -13^\circ$ (min) | | $\vartheta = -58^\circ$ (max) | | $\vartheta = -5^\circ$ | | Anisotropie $\frac{\Delta \varrho_{\text{max}}}{\Delta \varrho_{\text{min}}}$ |
|--------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|--|
| | $\varrho \cdot 10^8$ | $\Delta \varrho \cdot 10^8$ | $\varrho \cdot 10^8$ | $\Delta \varrho \cdot 10^8$ | $\varrho \cdot 10^8$ | $\Delta \varrho \cdot 10^8$ | |
| 0 | 1,054 | — | 1,054 | — | 1,054 | — | — |
| 2280 | 1,961 | 0,907 | 2,018 | 0,964 | 1,980 | 0,92 ₆ | 1,06 |
| 4490 | 3,41 | 2,36 | 3,82 | 2,77 | 3,46 | 2,41 | 1,17 |
| 8750 | 7,16 | 6,11 | 9,30 | 8,25 | 7,60 | 6,55 | 1,35 |
| 10880 | — | — | 13,26 | 12,21 | 10,44 | 9,39 | — |
| 12200 | 11,51 | 10,46 | 16,03 | 14,98 | 12,41 | 11,36 | 1,43 |

1) Diese Zahl gilt für $\vartheta = -5^\circ$; die minimale Vergrößerung wäre etwas kleiner.

Tabelle 10

W 13a: Thermisches LV. λ und thermischer Widerstand w bei $-252,0^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von H für die Richtungen $\vartheta = -5$ und -50°

| H in Oe | $\vartheta = -5^\circ$ (vgl. Abb. 9) | | | | $\vartheta = -50^\circ$ (nahe gleichwertig -58°) | | | | $A(w)$ |
|--------------|--------------------------------------|-------------------|--|---|--|-------------------|--|---|------------------|
| | t in $^\circ\text{C}$ | λ | $w \cdot 10$ $-252,0^\circ\text{C}$ | $\Delta w \cdot 10$ -252°C | t in $^\circ\text{C}$ | λ | $w \cdot 10$ $-252,0^\circ\text{C}$ | $\Delta w \cdot 10$ $-252,0^\circ\text{C}$ | |
| 0 | -252,18 | 22,2 | 0,45 ₃ | — | -252,18 | 22,2 | 0,45 ₃ | — | — |
| 2280 | -252,36 | 16,3 ₃ | 0,61 ₃ | 0,16 ₃ | -252,40 | 16,4 ₃ | 0,61 ₃ | 0,16 ₃ | 1 |
| 4490 | -252,21 | 11,3 ₇ | 0,88 ₃ | 0,43 ₀ | -252,23 | 11,2 ₇ | 0,89 ₀ | 0,43 ₇ | 1,0 ₃ |
| 8750 | -251,84 | 6,6 ₃ | 1,49 | 1,04 | -252,06 | 6,3 ₀ | 1,59 | 1,14 | 1,10 |
| 10880 | -252,19 | 5,1 ₃ | 1,95 | 1,50 | -252,18 | 4,6 ₇ | 2,14 | 1,69 | 1,13 |
| 11080 | -252,22 | 5,0 ₃ | 1,99 | 1,54 | — | — | — | — | — |
| 12200 | -252,14 | 4,5 ₃ | 2,21 | 1,76 | -252,07 | 4,0 ₆ | 2,46 | 2,01 | 1,14 |

Die Vergrößerung ist 2–3 mal stärker als bei dem wegen des gleichen Θ vergleichbaren Cu 12. Doch sind ebenso wie dort Vergrößerung und Anisotropie für ϱ stärker als für w .

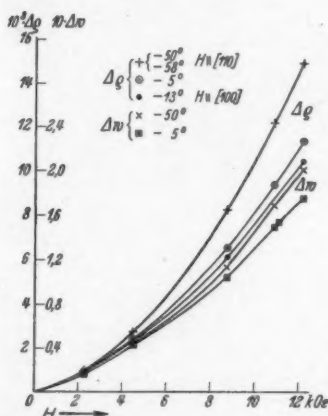


Abb. 10. W 13a: Anstieg von $\Delta\rho_{-252,82^\circ}$ und $\Delta w_{-252,0^\circ}$ mit H (transversal)

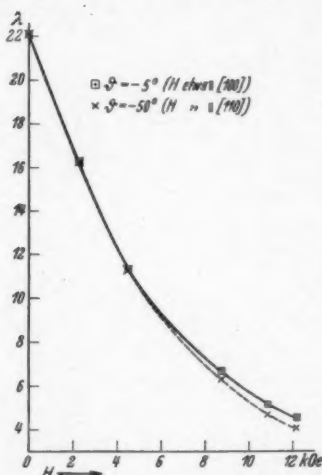


Abb. 11. W 13a: Abnahme von $\lambda_{-252,0^\circ}$ mit wachsendem Feld

Den Anstieg von $\Delta\rho$ und Δw mit H für die schon erwähnten Feldrichtungen zeigen die Tabellen 9 und 10, sowie Abb. 10. Eine Proportionalität mit H^2 besteht nicht. Das von Justi und Scheffers von H unabhängig gefundene, als Maß der Anisotropie benutzte $\varrho_{\max}:\varrho_{\min}$ fällt nach unseren Messungen im Bereich schwächerer Felder mit abnehmendem H stark ab, bei Wolfram 13a von 1,39 für 12200 Oe auf 1,03 für 2280 Oe. Entsprechendes gilt für das von uns als Anisotropie definierte $\Delta\rho_{\max}:\Delta\rho_{\min}$ (vgl. Tab. 9).

Abb. 11 gibt die Abnahme von λ mit H , aus der man nur schließen kann, daß ein konstanter Grenzwert λ , wohl sicher < 3 sein müßte.

Tab. 11 zeigt, wie die W.-Fr.-L.sche Größe L von dem durch Unreinheit des W 13a etwas erhöhten Werte 1,17 mit steigendem Felde stark zunimmt, um so stärker, je stärker der magnetische Widerstandseffekt ist.

Tabelle 11

W 13a: Änderung von $L = \frac{\rho}{T_w}$ bei $-252,0^\circ \text{C}$
im transversalen Magnetfelde H

| $H =$ | 0 | 2280 | 4400 | 8750 | 10880 | 12200 |
|--|------|------|------|------|-------|-------|
| $L \cdot 10^3 (\vartheta = -5^\circ)$ | 1,17 | 1,56 | 1,88 | 2,42 | 2,54 | 2,66 |
| $L \cdot 10^3 (\vartheta = -50^\circ)$ | 1,17 | 1,59 | 2,06 | 2,78 | 2,90 | 3,08 |

7. Wolfram „W 1“: Es handelt sich hier um den bereits mehrfach untersuchten Kristall, von van Arkel hergestellt, Stabachse etwa $\parallel [110]$. An diesem Stab haben wir bereits die Anisotropie der Thermokraft und Wärmeleitung nachgewiesen (5), bezüglich des elektrischen Widerstands uns aber auf die Messungen von Justi und Scheffers, (4) II, gestützt. Warum wir damals zu unrichtigen Schlüssen bezüglich der Gitterleitung gelangten, wird in Abschn. 11 besprochen werden.

Unsere früheren λ -Messungen reichten nur bis 6 kOe, sie wurden nunmehr bis 12,2 kOe ausgedehnt. Durch die ρ -Messungen im Magnetfeld haben wir zwar die Ergebnisse von Justi und Scheffers nur nach schwachen Feldern hin ergänzt, erhielten aber auch die bequemste Möglichkeit, die Orientierung des Stabes zum Magnetfeld zu bestimmen.

Während die früheren λ -Messungen in der wohl bewährten Anordnung von Grüneisen und Reddemann (7) stattfanden, wählten wir für die höheren Feldstärken zunächst Apparat I (Abb. 1), der genau so gebaut war wie Apparat II. Während letzterer bei den bisher besprochenen Metallen Cu, Ag, Pt, W 13a und auch Be (Abschn. 9) einwandfrei arbeitete, traten in Apparat I bei W 1 Unstimmigkeiten auf — zeitliche Änderungen der Thermokräfte, obwohl der stationäre Zustand eingetreten sein mußte —, die sich trotz wiederholter Neumontage des Kristalls und seiner Thermoelemente nicht beseitigen ließen. Über den Ursprung der Störungen können wir nichts Sicheres aussagen. Da manches darauf hindeutete, daß die bei diesem dicken Stabe ziemlich große Heizleistung beim Abfluß durch die Cu-Grundplatte die Th.-El.-Nebenlötstellen

Tabelle 12

W 1: Vergleich der λ -Messungen in den Apparaten A und III; $H = 0$

| Apparat A | | Apparat III | |
|---------------------------|--|---------------------------|--|
| t in $^{\circ}\text{C}$ | λ [$\text{W cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$] | t in $^{\circ}\text{C}$ | λ [$\text{W cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$] |
| - 182,0 | 2,14 | - 181,7 | 2,17 |
| - 193,5 | 2,32 | - 192,8 | 2,32 |
| - 194,2 | 2,31 | — | — |
| - 251,7 | 36,7 | - 252,3 ₁ | 39,2 |

beeinflusste, wodurch Fehler entstehen können, sofern dieser Einfluß nicht gleichmäßig ist, wurde Apparat I durch III ersetzt, bei dem, wie in Abschn. 2 geschildert, solche Einflüsse wegfallen müssen. Wir stellen die ohne Magnetfeld in Apparat III gefundenen λ neben die im alten Apparat A gefundenen (Tab. 12). Danach schien App. III einwandfrei zu arbeiten. Es gelang nach Erregung des maximalen Feldes 12200 Oe noch in zwei Feldrichtungen zu messen, dann entstand ein Kurzschluß im Magneten, der die Versuchsreihe unterbrach. Bei der Wiederaufnahme mit schwächeren Feldern zeigten sich Störungen, so daß wir leider die λ -Messungen dieses W 1-Kristalls im Magnetfeld noch nicht als abgeschlossen betrachten können und nur zur allgemeinen Orientierung, aber mit Vorbehalt, die Messungen bei 12200 Oe zu den alten hinzufügen (Tab. 14).

Die naheliegende Frage, ob nicht auch die Messungen in Apparat II die gleiche Unsicherheit haben müssen wie die in Apparat I, ob also nicht alle oben mitgeteilten λ und w beträchtliche Fehler haben können, möchten wir verneinen, weil sich während der Versuche in Apparat II nicht die geringsten Störungen zeigten, der stationäre Zustand sich in der erwarteten zum Teil sehr kurzen Zeit einstellte und z. B. die λ -Werte und Thermokräfte von Cu, Ag, Pt gut mit früheren Messungen, die der eine von uns mit Goens und Reddemann unternahm, übereinstimmen.

Wir geben nun die Meßergebnisse an W 1: Mit dem kleinen Widerstandsverhältnis

$$r_{-252,83^{\circ}} = 0,00094^1)$$

erweist sich W 1 als wesentlich reiner als W 13a. Der Restwiderstand dürfte etwa den 4. Teil von dem des W 13a betragen.

Ohne Magnetfeld gilt für die spezifischen Widerstände

$$\varrho_{-252,83^{\circ}} = 0,46_{\pm} \cdot 10^{-8} [\Omega \text{ cm}]; \quad w_{-251,7^{\circ}} = 2,7 \cdot 10^{-2} [\text{W}^{-1} \text{ cm Grad}].$$

1) E. Grüneisen u. E. Goens (6), sowie W. Meißner u. B. Voigt (13) fanden r ein wenig größer, was vielleicht damit zusammenhängt, daß wir hier ein kürzeres Stück des Stabes (3,8 cm) als Meßlänge benutzten.

Im transversalen Feld von 6200 Oe fanden wir bei Drehung der Feldrichtung um 180° in Apparat I den in Abb. 12 dargestellten Verlauf von $\varrho_{-252,83^\circ}$. Die maximale Erhöhung liegt bei $\vartheta = -58^\circ$,

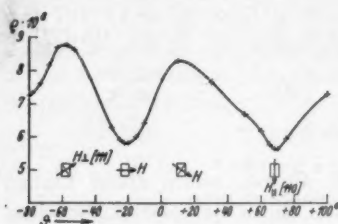


Abb. 12. W1: $\varrho_{-252,83^\circ}$
bei Drehung eines Feldes
von 6,2 kOe

$H \perp [111]$, die minimale bei $+68^\circ$, $H \parallel [110]$. Der Verlauf von ϱ ist etwa reziprok dem in der früheren Arbeit (5) Abb. 5 für λ gefundenen, wenn man das Vorzeichen des früheren ϑ umkehrt und 12° zählt. Der Kristall stand gegen früher auf dem Kopf und war um 12° anders zum Magnetfeld orientiert.

Bei der neuen λ -Messung in Apparat III lag die maximale Feldwirkung bei $\vartheta = -53^\circ$, die minimale bei $+73^\circ$. Es entsprechen sich also folgende Feldrichtungen:

| ϱ (Apparat I) | λ (Apparat A) | λ (Apparat III) |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| $\vartheta = -58^\circ$ | $+70^\circ$ | -53° |
| $+12$ | 0 | $-$ |
| $+68$ | -56 | $+73$ |
| $+122$ | -110 | $-$ |

Die maximalen und minimalen Vergrößerungen durch 12,2 kOe sind:

bei $-252,83^\circ \text{ C}$

bei $-251,5^\circ \text{ C}$ (etwa)

$$v(\varrho)_{\max} = 66,$$

$$v(w)_{\max} = 9_{10},$$

$$v(\varrho)_{\min} = 39,$$

$$v(w)_{\min} = 7_{10}.$$

Die Vergrößerung von ϱ ist also für W1 etwa noch viermal größer als für W13a; die von w beträgt noch nicht das Doppelte. Auch die Anisotropie ist geringer für die Änderung von w als für die von ϱ .

Den Anstieg von $\Delta\varrho$ und Δw mit H für die Richtungen maximaler und minimaler Feldwirkung zeigen Tab. 13 und 14, sowie Abb. 13; $\Delta\varrho$ wächst langsamer als proportional H^2 ; $\Delta\varrho_{\max} : \Delta\varrho_{\min}$ ergibt sich in Übereinstimmung mit Justi und Scheffers für große Feldstärken konstant zu 1,71, fällt aber nach schwächeren Feldern ab (Tab. 13). Dies war uns bei unserer früheren Mitteilung nicht bekannt und bildete einen Anlaß zu unrichtiger Extrapolation von λ .

Tabelle 13

W1: Spezifischer elektrischer Widerstand ϱ bei $-252,8^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von H für die Richtungen minimaler ($\vartheta = +68^\circ$) und maximaler Feldwirkung ($\vartheta = -58^\circ$ und $+122^\circ$)

| H in Oe | $\vartheta = +68^\circ(\text{min})$ | | $\vartheta = -58^\circ(\text{max})$ | | $\vartheta = +122^\circ(\text{max})$ | | Anisotropie $A(\varrho)$ |
|-----------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | $\varrho \cdot 10^8$ | $\Delta \varrho \cdot 10^8$ | $\varrho \cdot 10^8$ | $\Delta \varrho \cdot 10^8$ | $\varrho \cdot 10^8$ | $\Delta \varrho \cdot 10^8$ | |
| 0 | 0,46 ₃ | — | 0,46 ₃ | — | 0,46 ₃ | — | — |
| 2 280 | 1,56 ₁ | 1,10 | 2,02 ₁ | 1,56 | — | — | 1,42 |
| 4 490 | 3,55 ₃ | 3,09 | 5,30 | 4,84 | — | — | 1,57 |
| 6 200 | 5,65 | 5,19 | 8,77 | 8,31 | — | — | 1,60 |
| 8 750 | 9,65 | 9,19 | 16,15 | 15,69 | — | — | 1,71 |
| 12 200 | 17,96 | 17,50 | 30,41 | 29,95 | 30,52 | 30,06 | 1,71 |

Tabelle 14

W1: Thermisches L.-V. λ und thermischer spezifischer Widerstand w bei etwa -252°C in Abhängigkeit von H für die Richtungen minimaler und maximaler Feldwirkung

| $\vartheta^1) = -56^\circ$ bzw. $+73^\circ(\text{min})$ | | | | | $\vartheta^1) = +70^\circ$ bzw. $-53^\circ(\text{max})$ | | | | |
|---|-------------------------|------------------|----------------|-----------------------|---|------------------|----------------|-----------------------|--------|
| H in Oe | t in $^\circ\text{C}$ | λ_t | $w_t \cdot 10$ | $\Delta w_t \cdot 10$ | t in $^\circ\text{C}$ | λ_t | $w_t \cdot 10$ | $\Delta w_t \cdot 10$ | $A(w)$ |
| 0 | -251,7 ₀ | 36,7 | 0,27 | 0 | -251,7 ₀ | 36,7 | 0,27 | 0 | — |
| 2 520 | — | — | — | — | — | 16,6 | 0,60 | 0,33 | — |
| 4 850 | — | — | — | — | — | 10,0 | 1,00 | 0,73 | — |
| 6 100 | -251,4 ₈ | 10,5 | 0,96 | 0,69 | — | 8,2 | 1,22 | 0,95 | 1,38 |
| 12 200 | -251,6 ₈ | 5,2 ₇ | 1,90 | 1,63 | — | 3,9 ₁ | 2,56 | 2,29 | 1,40 |

Der Verlauf der λ -Kurven (Abb. 14) zu hohen Feldstärken ist noch ungewiß. Jedenfalls aber ist der früher extrapolierte Wert $\lambda_g \approx 5-6$ zu hoch angesetzt und muß mindestens auf die Hälfte reduziert werden (vgl. Abschn. 11).

Tabelle 15

W1: Änderung von $L = \frac{\varrho}{Tw}$ bei -252°C in transversalen Magnetfeldern

| | $H = 0$ | 2520 | 4850 | 6100 | 12 200 Oe |
|--------------------------------------|---------|------|------|------|-----------|
| $L \cdot 10^8(\text{min})$ | 0,94 | — | — | 2,9 | 4,5 |
| $L \cdot 10^8(\text{max})$ | 0,94 | 1,9 | 3,0 | 3,4 | 5,6 |

1) Über die verschiedenen sich entsprechenden ϑ -Werte bei der alten und neuen Messung vgl. den Text S. 730.

Die W.-Fr.-Lsche Größe L wächst von dem feldfreien Werte $0,94 \cdot 10^{-8}$ bis $5,6$ bzw. $4,5 \cdot 10^{-8}$ bei $12,2$ kOe (Tab. 15). Doch sei nochmals betont, daß alle Angaben, die sich auf die λ -Messung an W 1 stützen, noch der Nachprüfung bedürfen.

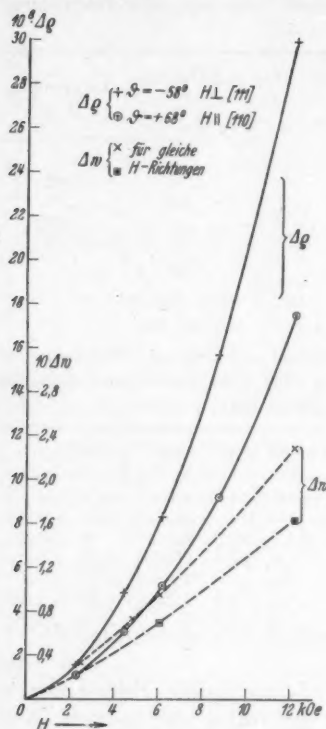


Abb. 13. W 1: Anstieg von $\Delta\varphi_{-252,83^\circ}$ und $\Delta w_{-251,7^\circ}$ mit H (transversal)

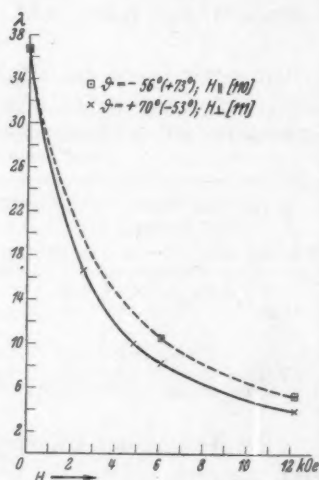


Abb. 14. W 1: Abnahme von $\lambda_{-251,7^\circ}$ mit wachsendem Feld

Hexagonale Kristalle

8. *Beryllium*, \parallel hexagonaler Achse. Während man Be-Kristalle gewöhnlich in Form kleiner, dünner, parallel zur Basis gewachsener Blättchen bekommt, die sich zu Widerstandsmessungen schlecht eignen, konnten wir dank dem Entgegenkommen der Degussa Messungen an Be-Kristallen ausführen, die in Form sechseckiger Säulchen oder Nadeln parallel zur hexagonalen Achse gewachsen waren (nach Mitteilung der Firma zufälliges Produkt). Die Nadeln hatten ursprünglich Längen bis zu $1,6$ cm und Durchmesser von nahe 1 mm, brachen

aber leicht längs der Basisflächen, so daß die schließlich untersuchten Stücke Meßlängen unter 1 cm hatten.

Der elektrische Widerstand wurde an zwei Nadeln, Be 1 und Be 2, der thermische nur an Be 2 gemessen. Beide Proben erwiesen sich überraschend frei von gelösten Fremdstoffen, so daß ihre Restwiderstände nur 1 und 1,5‰ des Eispunkt-Widerstands betrug. Be 2 war reiner als Be 1 und auch der äußeren Form nach schöner gewachsen, während Be 1 wie etwas tordiert aussah, mit seitlich angewachsenen Keimen anderer Orientierung. Im wesentlichen mußte aber auch Be 1 wie ein \parallel hex. Achse gewachsener Kristall wirken.

9. Be 2. Sechsseitiges Prisma von ziemlich gleichmäßigem Querschnitt, der sich aus Länge = 1,55 cm, Gewicht = 18,5 mg und Dichte = 1,84¹⁾ zu 0,00648 cm³ ergab²⁾.

An die Enden des Prismas wurden Kupferbacken mit Stanniolzweischlenge geklemmt, die ihrerseits in die λ -Meßanordnung eingelötet wurden. Das zunächst nach Kapitza's Vorgang (9) versuchte elektrische Anschweißen von Platindrähten an den Be-Kristall wurde aufgegeben, weil dicht neben den Schweißstellen Brüche eintraten.

Die Last der Heizspulen trugen die zwei Glasstäbchen (Abb. 1c), die dem Be-Kristall parallel geschaltet waren. Dieser wurde gegen etwa auftretende Spannungen nach Möglichkeit durch Einfügung eines weichen federnden Cu-Drahts zwischen Spule und Kristall geschützt (Abb. 1c:15).

Die Lötstellen der Thermoelemente saßen an den in Abschn. 2, Anmerkung, erwähnten Ringmanschetten aus Cu-Draht.

Bei den λ -Messungen an Be 2 kam selbst im stärksten Magnetfeld weder der Strahlungsverlust (bei -195°C nur 2‰³⁾ noch der Leitwert der beiden Glasstäbe in Betracht.

Die Messungen wurden in folgender Reihenfolge gemacht:

$$2.-4.8.37: \begin{cases} \lambda \text{ bei } -195^{\circ} \text{ und } -250^{\circ}\text{C}; & l = 0,865 \text{ cm}; & \frac{l}{q} = 133,5, \\ q \text{ bei } +19,81^{\circ} \text{ und } -195^{\circ}\text{C}; & l = 0,865 \text{ cm}; & \frac{l}{q} = 133,5. \end{cases}$$

Beim Austausch des Stickstoffbads gegen ein Wasserstoffbad brach der Kristall auf der Meßstrecke nahe dem einen Thermoelement; daher die folgenden q -Messungen mit verkürzter Meßlänge l , unter Annahme des gleichen Querschnitts:

$$4.8.37: q \text{ bei } -193,56^{\circ} \text{ und } -252,82^{\circ}\text{C}; \quad l = 0,555 \text{ cm}; \quad \frac{l}{q} = 85,6,$$

$$9.8.37: q \text{ bei } 0^{\circ}\text{C} \dots \dots \dots l = 0,555 \text{ cm}; \quad \frac{l}{q} = 85,6.$$

1) F. Kohlrausch, Prakt. Phys. Leipzig 1935, Tab. 58.

2) Eine Fühlhebelmessung gab als oberen Grenzwert 0,00668 cm³.

Für die Reinheit von Be 2 sprechen die Widerstandsverhältnisse:

$$\text{mit } l = 0,865 \text{ cm: } r_{-194,17^\circ \text{C}} = 0,0127;$$

$$\text{mit } l = 0,555 \text{ cm: } \begin{cases} r_{-193,56^\circ \text{C}} = 0,0128; \\ r_{-252,82^\circ \text{C}} = 0,00128^1). \end{cases}$$

Der spezifische elektrische Widerstand beim Eispunkt war

$$\rho_{0^\circ \text{C}} = 3,58 \cdot 10^{-8} [\Omega \text{ cm}]; \text{ (Cu hat } 1,56 \cdot 10^{-8}).$$

Be ist also, beurteilt nach seinem ρ_0 -Wert, ein *sehr* guter Leiter. Dies rührt wesentlich von seiner hohen charakteristischen Temperatur (etwa $\Theta = 1000$) her. Sie bewirkt auch den hohen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands $\alpha = 0,0100$ zwischen 0° und 20°C und den enormen Vorsprung, den Be in tiefer Temperatur vor den übrigen guten Leitern gewinnt: *Be leitet bereits bei -195° die Elektrizität 4–5mal, die Wärme 3mal besser als reines Cu!*

Auch hinsichtlich der Änderung im Magnetfeld übertrifft Be die übrigen Metalle, mit Ausnahme des reinen Bi (und vielleicht Sb?). Ohne Magnetfeld ergab sich für die elektrischen und thermischen spezifischen Widerstände

$$\rho_{-194,13^\circ} = 4,54 \cdot 10^{-8} [\Omega \text{ cm}]; \quad w_{-192,89^\circ} = 0,061, [\text{W}^{-1} \text{ cm Grad}];$$

$$\rho_{-252,82^\circ} = 0,458 \cdot 10^{-8} [\Omega \text{ cm}]; \quad w_{-249,78^\circ} = 0,035, [\text{W}^{-1} \text{ cm Grad}];$$

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{-193^\circ} = 0,22 \cdot 10^{-8} [\Omega \text{ cm Grad}^{-1}], \text{ an Be 1 gemessen.}$$

Nach Erregung eines transversalen Feldes von 10880 Oe waren nicht nur die Widerstände bei -250° vervielfacht, sondern auch

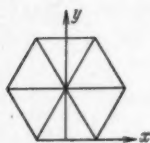


Abb. 15

die bei -194° auf ein Mehrfaches erhöht. Der Feldeinfluß war anisotrop, zeigte 6zählige Symmetrie und hatte ein breites Maximum für $H \parallel$ zur binären Nebenachse x , ein spitzes Minimum für $H \parallel y$ (Abb. 15). In den Richtungen $H \parallel x$ bilden sich bei höheren Feldern neue Minima aus, wie solches vom Wismut her bekannt ist?).

Indessen sind beim Be die Feldrichtungen maximaler und minimaler Wirkung umgekehrt wie bei Bi?).

In Abb. 16a und 16b ist die Anisotropie der Feldwirkung auf ρ und w dargestellt. Durch die Neumontierung des Kristalls zwischen beiden Meßreihen sind die ϑ -Skalen verschoben.

1) Meßstrom betrug 4,5 Amp.

2) L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden Nr. 207 d (z. B. Abb. 5).

3) Diese Aussage gründet sich auf vielleicht nicht ganz zuverlässige Kontrollen an Be 1 und Be 2.

Die Vergrößerungen v für $H \parallel$ und $\perp x$ durch $H = 10900$ Oe sind:

| $t =$ | $-194,13^\circ$ | $-252,82^\circ$ | $t =$ | $-192,6^\circ$ | $-249,8^\circ$ |
|------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|----------------|----------------|
| $v(\varrho) (H \parallel x)$ | 14,4 | 867 | $v(w) (H \parallel x)$ | 2,65 | 78,2 (91) |
| $v(\varrho) (H \perp x)$ | 9,8 | 548 | $v(w) (H \perp x)$ | 2,43 | 54,7 (64) |

Der elektrische Widerstand wächst also schon bei 10,9 kOe über den Eispunktwert hinaus. Bei der w -Messung brachte ein Feld von 12200 Oe die oben in () gesetzten $v(w)$, d. h. eine bisher sonst

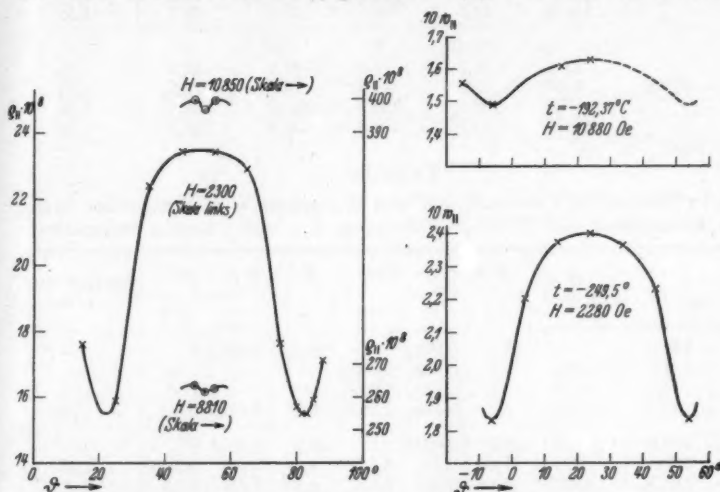


Abb. 16a. Be 2: $\varrho_{-252,82^\circ}$ bei Wechsel der Feldrichtung und -stärke

Abb. 16b. Be 2: Wärmewiderstand bei Wechsel der Feldrichtung

nie erreichte Herabsetzung des Wärmeleitvermögens auf 1,1% von $\lambda_{H=0}$. Die Vergrößerung des elektrischen Widerstandes ist wieder bedeutend stärker als die des thermischen. Während aber die Anisotropie bei -194° C für ϱ viel stärker ist als für w , ist dieser Unterschied bei -250° C ziemlich gering geworden, wie aus Tab. 16 und 17 hervorgeht. Dabei ist zu bedenken, daß bei $-252,82^\circ$ $A(w)$ vermutlich größer sein würde als bei $-249,8^\circ$.

Die von Justi und Scheffers für Wolfram gefundene, aber auf hohe Felder einzuschränkende Unabhängigkeit der Anisotropie von H gilt also für Be bei -253° nicht nur für den elektrischen, sondern, bis auf ein schwaches Absinken¹⁾, auch für den thermischen

1) Vgl. hierüber Abschn. 12g.

Tabelle 16

Be 2: Spezifischer elektrischer Widerstand ϱ (\parallel hexagonaler Achse) in [Ω cm] bei $-194,1^\circ$ und $-252,8^\circ$ C in Abhängigkeit von H für die Richtungen $H \perp$ und \parallel binärer Nebenachse x

| t in $^\circ$ C | H in Oe | $H \perp x (\vartheta = + 82^\circ)$ | | $H \parallel x (\vartheta = + 52^\circ)$ | | Anisotropie $A(\varrho)$ |
|----------------------|--------------|--------------------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|
| | | $\varrho \cdot 10^8$ | $\Delta \varrho \cdot 10^8$ | $\varrho \cdot 10^8$ | $\Delta \varrho \cdot 10^8$ | |
| $-194,1_s$ | 0 | 4,54 | 0 | 4,54 | 0 | — |
| | 4490 | 15,60 | 11,06 | 18,52 | 13,98 | 1,26 |
| | 8750 | 32,8 | 28,3 | 46,1 | 41,6 | 1,47 |
| | 10880 | 44,3 | 39,8 | 65,2 | 60,7 | 1,52 |
| $-252,8_s$ | 0 | 0,45 _s | 0 | 0,45 _s | 0 | — |
| | 2300 | 15,5 | 15,0 | 23,4 | 22,9 | 1,53 |
| | 4580 | 48,9 | 48,4 | 76,5 | 76,0 | 1,57 |
| | 8810 | 165,0 | 164,5 | 261,2 | 260,7 | 1,58 |
| | 10850 | 250,8 | 250,3 | 396,8 | 396,3 | 1,58 |

Tabelle 17

Be 2: Thermisches Leitvermögen λ und Widerstand w (\parallel hexagonaler Achse) in Abhängigkeit von H für die Richtungen $H \perp$ und \parallel binärer Nebenachse x

| t in $^\circ$ C | H in Oe | $H \perp x (\vartheta = - 6^\circ)$ | | | $H \parallel x (\vartheta = + 24^\circ)$ | | | Anisotropie $A(w)$ |
|----------------------|--------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--|--------------------|--------------------|-----------------------|
| | | λ | w | Δw | λ | w | Δw | |
| $-192,9$ | 0 | 16,3 _s | 0,061 _s | 0 | 16,3 _s | 0,061 _s | 0 | — |
| $-192,5$ | 4490 | 10,4 _s | 0,096 _s | 0,035 ₀ | — | — | — | — |
| $-192,4$ | 8750 | 7,6 _s | 0,131 _s | 0,070 _s | — | — | — | — |
| $-192,3$ | 10880 | 6,7 _s | 0,148 _s | 0,087 _s | 6,15 | 0,162 _s | 0,101 _s | 1,16 |
| $-249,8$ | 0 | 28,3 | 0,0353 | 0 | 28,3 | 0,0353 | 0 | — |
| $-249,5$ | 2280 | 5,46 | 0,183 | 0,148 | 4,17 | 0,240 | 0,205 | 1,38 |
| $-249,7_s$ | 4490 | 2,14 | 0,467 | 0,43 _s | 1,47 | 0,68 _s | 0,64 _s | 1,49 |
| $-250,4_0$ | 4490 | 2,00 | 0,50 _s | 0,46 _s | — | — | — | — |
| $-249,8$ | 8750 | 0,73 _s | 1,36 | 1,32 | 0,51 _s | 1,96 | 1,92 | 1,45 |
| $-249,8$ | 10880 | 0,51 _s | 1,93 | 1,89 | 0,36 _s | 2,76 | 2,72 | 1,44 |
| $-249,7$ | 12200 | 0,44 _s | 2,25 | 2,21 | 0,31 _s | 3,20 | 3,1 _s | 1,43 |

Widerstand: Bei der höheren Temperatur $-194,13^\circ$ erreicht die Anisotropie der ϱ -Änderung, mit H wachsend, fast denselben Betrag wie bei -253° C. Das stimmt mit einer theoretischen Folgerung Kohlers (10) — vorläufig allerdings nur für 2-wertige Metalle *kubisch-raumzentrierter Struktur* —, daß bei großen Feldstärken die Anisotropie unabhängig von der Temperatur sei.

Den Anstieg von ϱ und w mit H für die Richtungen $H \parallel$ und $\perp x$ zeigen die Abb. 17 und 18, sowie Tab. 16 und 17. Die Kurven ähneln denen von Wolfram; sie lassen für ϱ keine Verlangsamung des Anstiegs erkennen, wohl aber für w , was mit dem Vorhandensein eines feldkonstanten, wenn auch sehr kleinen Gitterleitwertes λ_g zusammenhängen könnte ($w = 1/(\lambda_c + \lambda_g)$). Für einen solchen

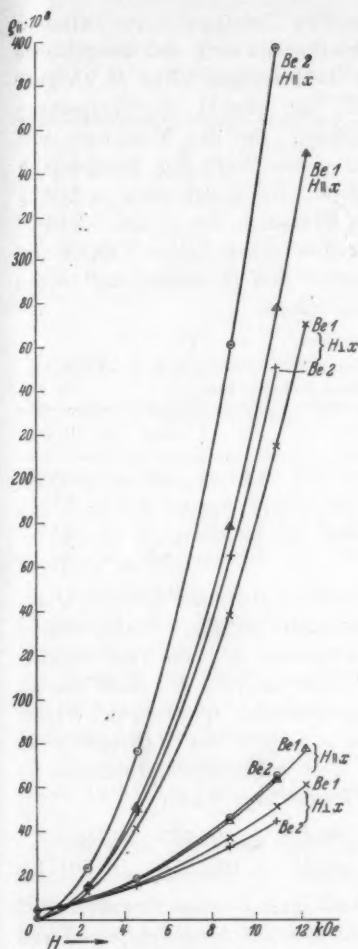


Abb. 17. Anstieg von ρ mit H (transversal, \parallel und $\perp x$);
Be 2: ρ bei $-194,13^\circ$ und bei $-252,82^\circ \text{C}$;
Be 1: ρ bei $-194,63^\circ$ und bei $-252,8^\circ \text{C}$

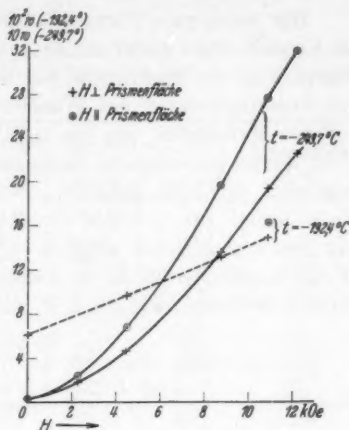


Abb. 18. Be 2: Anstieg von $w_{||}$ mit H (transversal, \parallel und $\perp x$)

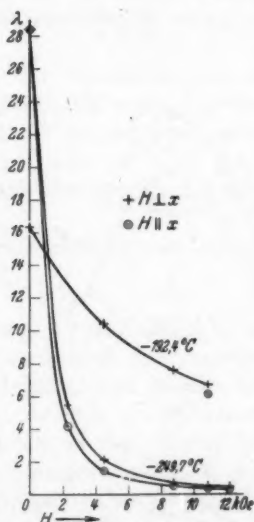


Abb. 19. Be 2: Abfall von λ mit H bei $-192,4^\circ$ und $-249,7^\circ \text{C}$

spricht noch deutlicher Abb. 19, die den Abfall von λ mit H darstellt und einen konstanten Grenzwert $\lambda < 0,3$ für $-249,7^\circ$ und < 5 für $-192,4^\circ$ vermuten läßt (vgl. Abschn. 11).

Der wenig gute Wärmekontakt an den Übergangsstellen zwischen Be-Kristall und Cu-Fortsätzen brachte es mit sich, daß die mittlere Temperatur der Meßstrecke bei den λ -Messungen ohne H 3° über der Siedetemperatur des Wasserstoffs lag, obwohl die Temperatur auf der Meßstrecke nur um $0,38^\circ$ abfiel. Bei den Messungen mit Feld wurde die mittlere Temperatur durch Wahl der Heizleistung möglichst konstant gehalten. So gelten die λ für etwa $-249,7^\circ$ die ρ jedoch für $-252,8^\circ$ C. Eine Reduktion der ρ auf $-249,7^\circ$ war uns nur unsicher möglich. Trotzdem geben wir in Tab. 18 die W.-Fr.-L.sche Größe L in Abhängigkeit von H , damit man einen Anhalt bekommt, wie stark L mit H wächst.

Tabelle 18

Be 2: Änderung von $L \cdot 10^6$ mit H bei etwa $-192,8^\circ$ und -250° C für $H \perp$ und \parallel binärer Nebenachse

| H in kOe = | 0 | 2,3 | 4,5 | 8,8 | 10,9 |
|--|------|-----|-----|-----|------|
| $t \approx -192,8^\circ$: $\frac{H \perp x}{H \parallel x}$ | 0,98 | — | 1,9 | 3,0 | 3,5 |
| | | — | — | — | 4,7 |
| $t \approx -249,7^\circ$: $\frac{H \perp x}{H \parallel x}$ | 0,57 | 3,4 | 3,9 | 4,5 | 4,9 |
| | | 3,9 | 4,2 | 4,9 | 5,4 |

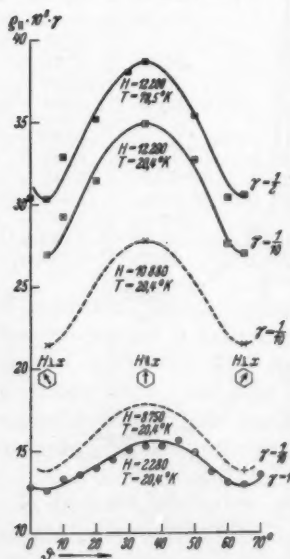


Abb. 20. Be 1: ρ bei Drehung der Feldrichtung; $T = 20,4$ und $78,5^\circ$ K

10. Be 1: Meßlänge 1,00 cm, Querschnitt ungleichmäßig. Daher wurde der Formfaktor l/q aus dem elektrischen Widerstand R_0 mit Hilfe des an Be 2 gemessenen spezifischen Widerstandes $\rho_0 = 3,58 \cdot 10^{-6}$ berechnet zu 145,3. Die Widerstandsverhältnisse in tiefer Temperatur waren

$$\begin{array}{ccc} -182,86^\circ & -194,57^\circ & -252,83^\circ \\ r = & 0,0216 & 0,01314 & 0,00172_0. \end{array}$$

Der Einfluß eines transversalen Magnetfeldes auf den Widerstand von Be 1 in den Richtungen $H \parallel$ und $\perp x$ ergibt sich aus Tab. 19 und Abb. 17. Entsprechend dem etwas größeren Restwiderstand von Be 1 liegen die ρ , H -Kurven bei -253° etwas unterhalb derjenigen von Be 2, zeigen sonst aber ähnlichen Verlauf. Bei -194° liegen die Be 1-Kurven im Zwischenraum der Be 2-Kurven, die Anisotropie der Feld-

Tabelle 19

Be 1: Spezifischer elektrischer Widerstand $\varrho_{||}$ in [Ωcm] bei $-194,6^\circ$ und $-252,8^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von H für die Richtungen $H \perp$ und \parallel binärer Nebenachse x

| t in $^\circ\text{C}$ | H in Oe | $H \perp x (\vartheta = +5^\circ; +65^\circ)$ | | $H \parallel x (\vartheta = +35^\circ)$ | | Anisotropie $A(\varphi)$ |
|--------------------------|------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| | | $\varrho \cdot 10^8$ | $\Delta \varrho \cdot 10^8$ | $\varrho \cdot 10^8$ | $\Delta \varrho \cdot 10^8$ | |
| - 194,6 ₅ | 0 | 4,70 | 0 | 4,70 | 0 | — |
| | 8750 | 37,0 | 32,3 | 44,9 | 40,2 | 1,25 |
| | 10880 | 51,1 | 46,4 | 63,3 | 58,6 | 1,27 |
| | 12200 | 60,9 | 56,2 | 77,3 | 72,6 | 1,29 |
| - 252,8 ₅ | 0 | 0,616 | 0 | 0,616 | 0 | — |
| | 2280 | 12,7 ₆ | 12,1 ₄ | 15,3 | 14,7 | 1,21 |
| | 4490 | 41,0 ₆ | 40,4 ₄ | 51,0 | 50,4 | 1,25 |
| | 8750 | 138 ₁₁ | 137 ₅ | 178 ₄ | 177 ₈ | 1,29 |
| | 10880 | 214 ₁₇ | 214 ₁₁ | 277 ₁₈ | 277 ₁₂ | 1,29 |
| | 12200 | 269 ₁₈ | 269 ₁₂ | 349 ₁₉ | 348 ₁₄ | 1,29 ₅ |

wirkung ist also geringer für Be 1 als für Be 2. Das zeigen auch die $A(\varphi)$ der letzten Spalte von Tab. 19. Sie beweisen, daß auch bei Be 1 für große H die Anisotropie unabhängig von Feld und Temperatur wird.

Ausführlicher ist die Anisotropie der Feldwirkung in Abb. 20 dargestellt. Die Beobachtungspunkte liegen viel unregelmäßiger als die von Be 2 in Abb. 16a, was durch die mangelhafte Ausbildung des Kristalls Be 1 völlig erklärt wird. Daher ist auch die Form der Kurven nicht ohne Willkür gezeichnet. Man beachte den variablen Maßstab der Ordinate.

In Zimmertemperatur war die magnetische Widerstandsänderung durch 12200 Oe klein (jedenfalls $< 1\%$).

11. Über die Größe der Gitterleitung. Wenn auch die magnetische Unterdrückung der Elektronenleitung noch das zuverlässigste Mittel zu sein scheint, um die Gitterleitung eines Metalls von der Elektronenleitung zu befreien, so darf man doch die Bedenken nicht übersehen, die auch gegen diese Methode erhoben werden können. Zweifelhaft bleibt, ob die ungestörte Superposition $\lambda = \lambda_e + \lambda_g$ erlaubt ist, und ob nicht infolge einer Koppelung zwischen Elektronen- und Gitterwellen die Behinderung der einen Wellenart auch die andere trifft. Man nimmt ja die Leitungselektronen nicht fort, sondern verändert nur ihre Streuung usw.

Unter dem gemachten Vorbehalt fassen wir, um die Frage nach der Größe der Gitterleitung zu beantworten, unsere Meßergebnisse noch in einem neuen Bilde zusammen.

In Abb. 21 sind die magnetischen Feldwirkungen auf das WL.V. λ und das EL.V. α dadurch in Beziehung gesetzt, daß die bei konstanter Temperatur T (meist $21,2^\circ \text{K}$), aber variabler Feldstärke

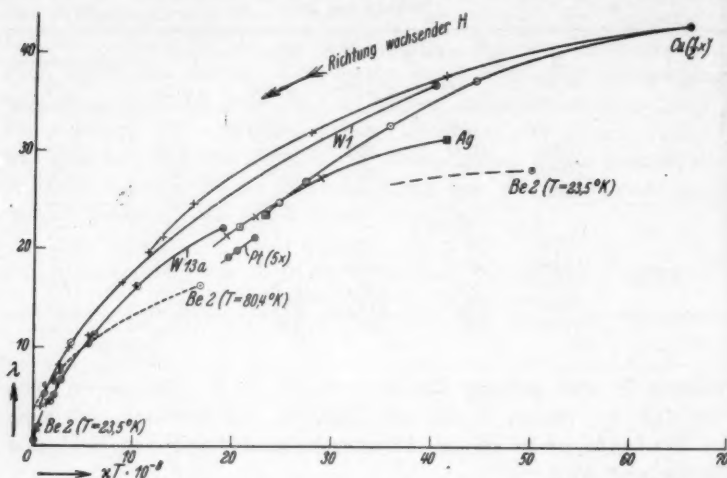


Abb. 21. λ als Funktion von $\alpha \cdot T$ für alle untersuchten Proben ($T = 21,2^\circ \text{K}$) gefundenen λ als Funktion der zugehörigen α , multipliziert mit T , aufgetragen sind. Das rechte Ende der so entstandenen Kurven entspricht dem feldlosen Zustand. Bei zunehmender Feldstärke

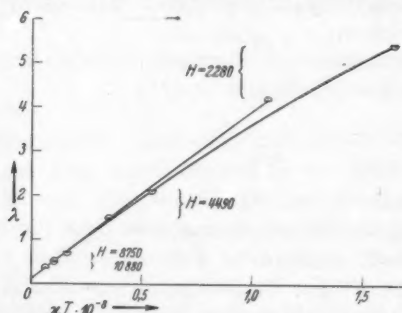


Abb. 22. λ als Funktion von $\alpha \cdot T$ für Be 2 bei $23,5^\circ \text{K}$

trennen sich im allgemeinen die Kurven für maximale und minimale Feldwirkung, indessen ist die Aufspaltung bei W, Be, Ag sehr gering und scheint bei hohen Feldern wieder zu verschwinden, wie man an Abb. 22 erkennt, wo für Be 2 und $T = 23,5^\circ \text{K}$ das linke Ende der Kurven in vergrößertem Maßstab wiedergegeben ist.

Gerade die letztgenannte Darstellung legt für Be den Schluß nahe, daß das Endstück der Kurve durch Steigerung des Feldes über 10880 Oe hinaus weitgehend realisierbar ist, daß also der Abschnitt auf der Ordinatenachse die Größenordnung von λ_g (etwa 0,1 bis 0,15) wiedergibt. Für die höhere Temperatur $T = 80,4^\circ \text{K}$ folgt aus Abb. 21, punktierte Kurve, für Be 2 etwa $\lambda_g = 3,6$. Man müßte also schließen, daß die Gitterleitung des $\text{Be}_{||}$ bei Abnahme der Temperatur von 80° auf 20°K sehr stark abnimmt. Eine ähnliche Folgerung hatten Grüneisen und Reddemann (7) früher für andere Metalle auf anderem Wege gezogen. Über das Verhalten reiner Isolator-kristalle vgl. (14).

Nicht so eindeutig wie für Be ist die Extrapolation für W 1 und W 13a bei $21,2^\circ \text{K}$, immerhin gewinnt man den Eindruck, daß $\lambda_g < 2$ ist, also nur wenige Prozent von $\lambda_{H=0}$ ausmacht.

Wir hatten früher (5) auf Grund der Annahmen, daß die Elektronenleitung für Wärme durch ein Magnetfeld im gleichen Verhältnis geschwächt wird, wie die für Elektrizität, und daß die Anisotropie für beide gleich und von H unabhängig sei, für Wolfram einen wesentlich höheren Wert $\lambda_g = 5-6$ geschätzt und daraus schließen müssen, daß λ_g mit sinkender Temperatur sehr stark zunimmt. Wir müssen uns dahin verbessern, daß diese Zunahme, wenn überhaupt vorhanden, viel geringer ist. Versuche bei höheren Feldstärken würden exaktere Aussagen gestatten.

Die Kurven für Cu, Ag und vor allem Pt sind noch zu wenig nach hohen Feldstärken, also kleinen κT -Werten fortgesetzt, als daß man λ_g extrapolieren könnte. Es ist durchaus möglich, daß man durch Anwendung sehr hoher Felder die Kurven noch weit nach links realisieren könnte. Dann aber legt die Ähnlichkeit der Kurvenkrümmung bei Cu, Ag einerseits, W, Be andererseits den Schluß nahe, daß auch für Cu und Ag bei höchsten Feldern nur kleine λ_g übrigbleiben.

Übersicht der Ergebnisse

12. An sehr reinen Proben von Cu, Ag, Pt, W und Be, die z. T. als Einkristalle vorlagen, wurde der elektrische und thermische Widerstand ϱ und w , sowie deren Veränderung durch ein transversales Magnetfeld bis 12 kOe bei -253°C , für Be auch bei -195°C gemessen.

a) Der Einfluß des Magnetfeldes auf den elektrischen Widerstand ϱ entspricht hinsichtlich der Abhängigkeit von H , T und Reinheitsgrad im wesentlichen dem bisher schon Bekannten (1), nur daß wegen

der größeren Reinheit die Vergrößerung von ρ z. T. viel stärker ist, als sie früher beobachtet wurde, z. B. bei Cu, Ag, Pt, Be.

Versteht man unter *Vergrößerung* v das Verhältnis des Widerstands mit Feld zu dem ohne Feld bei gleichen T , so ist $v(\rho)$ für gleiches Feld und bei 21° K am schwächsten bei Pt, stärker bei Ag und Cu, bedeutend stärker bei W und Be.

Die *absoluten Widerstandsänderungen* $\Delta\rho$ sind bei gleichem Feld und 21° K für Cu, Ag, Pt von gleicher Größenordnung, bei W 40–50 mal, bei Be_{||} etwa 500 mal größer.

Die überraschend großen Unterschiede sind z. T. durch die Unterschiede der charakteristischen Temperatur (Cu u. W: $\Theta \approx 320$, Ag u. Pt: $\Theta \approx 215$; Be: $\Theta \approx 1000$) begründet, außerdem durch die Struktur des Kristalls und die Gruppe des periodischen Systems, zu der das Metall gehört. Man sollte daher die Feldwirkungen auf verschiedene Metalle bei denselben reduzierten Temperaturen T/Θ vergleichen [vgl. W. Meißner (1) S. 106 u. Tab. 64].

b) Die *Anisotropie der Feldwirkung auf ρ* wurde bei Cu, Ag, W und Be gemessen und zeigt die aus den Erfahrungen von Schubnikow und de Haas (11) an Bi, de Haas und Blom (12) an Ga, sowie Justi und Scheffers (4) an regulären Metallen bekannten Züge. Bei Be_{||} hat $\Delta\rho$, wenn das transversale Feld um 360° gedreht wird, bei schwachen Feldern eine 6-zählige, bei höheren eine 12-zählige Symmetrie.

c) Die *Form des ρ -Anstiegs mit H* wurde etwa in den beiden Feldrichtungen maximaler und minimaler Wirkung untersucht. Sie richtet sich nach der Art des Metalls: Für W und Be im Maximum und Minimum beschleunigter Anstieg (langsamer als $\sim H^2$); für Cu im Maximum beschleunigt, im Minimum verzögert. Dies Verhalten scheint typisch, denn es zeigte sich auch bei Au (4, I). Für Ag war der Anstieg wenig beschleunigt, für Pt beschleunigt; Ag war nicht Einkristall, Pt vielkristallin.

d) Nimmt man als *Maß der Anisotropie* das Verhältnis der maximalen zur minimalen Änderung des Widerstandes, also

$$A(\rho) = \frac{\Delta\rho_{\max}}{\Delta\rho_{\min}},$$

so zeigt sich folgendes: Entsprechend der oben beschriebenen Art des ρ -Anstiegs wächst $A(\rho)$ für Cu mit steigendem Felde zunächst beschleunigt, dann verzögert an und erreicht so bei 12,2 kOe bereits den auffallend großen Betrag 2,6. (Die Zahl bezieht sich auf eine nicht ganz einfache Stellung der Feld-Drehachse zum Kristallgitter.) Eine Konstanz von A könnte erst für viel höhere Felder eintreten.

Für W und $\text{Be}_{||}$ jedoch tritt diese Konstanz von $A(\rho)$ nach anfänglichem Wachstum mit H ein, und zwar bei um so kleinerem Felde, je tiefer die Temperatur ist (vgl. Be in Tab. 16 u. 19). Der Grenzwert von A , der bei 79°K für Be 2 noch nicht ganz erreicht wurde, scheint dem bei 20°K gleich zu sein. Diese Unabhängigkeit der Anisotropie von der Temperatur und vom Magnetfeld für starke Felder wurde, annähernd wenigstens, für W von Justi und Scheffers gefunden (4, II), von Kohler theoretisch für zweiwertige Metalle kubisch-raumzentrierter Struktur abgeleitet (10).

e) Der Einfluß von Gitterstörungen durch Verunreinigungen konnte nur für W und Be geprüft werden. Dabei hatten allerdings die verschieden reinen W-Kristallstäbe nicht die gleiche kristallographische Orientierung, und die $\text{Be}_{||}$ -Kristalle waren nicht gleich gut gewachsen. Widerstandsänderung und ihre Anisotropie werden durch die Gitterstörungen bei W stark herabgedrückt, bei Be geschieht dasselbe mit $\Delta \rho_{\max}$, die Anisotropie wird aber so stark vermindert, daß $\Delta \rho_{\min}$ sogar durch die Gitterstörung ansteigt. Versucht man die von Kohler für raumzentrierte zweiwertige Metalle abgeleitete Beziehung (10), daß für verschieden reine Proben $\Delta_H \rho \cdot \rho_{H=0}$ bei gleichem Felde den gleichen Wert haben soll, auf W und Be anzuwenden, indem man $\Delta \rho_{\max}$ und $\Delta \rho_{\min}$ mittelt, so stimmt sie bei W 1 und W 13a, die verschieden orientiert sind, für $H = 12,2 \text{ kOe}$ auf 20% , bei den gleich orientierten Be 1 und 2 für $H = 10,9 \text{ kOe}$ auf 2% . Dagegen ist die von Kohler für W geforderte und nachgewiesene Unabhängigkeit jenes Produktes von T für Be nicht gültig.

f) Die Vergrößerung des thermischen Widerstands $v(w)$ durch ein transversales Magnetfeld entspricht etwa der des elektrischen Widerstands, ist aber für alle untersuchten Metalle geringer als $v(\rho)$, wenn der Unterschied auch nicht so kraß ist wie bei Bi (2) (3). Infolgedessen wächst die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Größe L mit H an.

g) Bei allen Einkristallen ist die Feldwirkung auf den thermischen Widerstand anisotrop. Die Anisotropie $A(w)$ entspricht im wesentlichen $A(\rho)$, ist aber kleiner, besonders in höherer Temperatur (vgl. Be 2, Tab. 16 und 17). Bei 23°K nimmt $A(w)$ für $\text{Be}_{||}$ nach Erreichung eines Höchstwertes langsam ab, was mit der Annäherung von λ an den Gitterleitungswert zusammenhängen kann.

h) Die Form des w -Anstiegs mit H entspricht der des ρ -Anstiegs, jedoch zeigt sich bei W 13a und Be 2 bei höheren Feldern eine Wendung von beschleunigtem zu verlangsamttem Anstieg, die auf den beginnenden Einfluß der Gitterleitung zurückgeführt werden kann.

i) Gitterstörungen setzen die Anisotropie $A(w)$ herab.

k) Unter der Annahme, daß die Gitterleitung sich zur Elektronenleitung addiert und von H nicht beeinflußt wird, erhält man durch Extrapolation auf hohe Felder einen Gitterleitungsanteil, der bei $23,5^\circ \text{K}$ für $\text{Be}_{||}$ unter 1% von $\lambda_{H=0}$ bleibt und wesentlich kleiner ist als bei $80,4^\circ \text{K}$, für Wolfram bei $21,2^\circ \text{K}$ wenige Prozent nicht überschreitet. Wegen Unkenntnis bezüglich d) und f) ist der früher für W 1 extrapolierte Gitterleitungswert zu hoch gewesen. Für Cu, Ag, Pt kann erst die Anwendung höherer Felder Klärung bringen. Doch sind wenigstens für Cu und Ag geringe λ_g wahrscheinlich. Der Anstieg von L mit H (vgl. f) kann daher nur z. T., bei höheren Feldern, auf Gitterleitung zurückgeführt werden.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Eucken, der uns den flüssigen Wasserstoff in seinem Institut herstellen ließ, sowie Herrn Dr. Nafziger, der ihn mit Auto nach Marburg schaffte, Herrn Dr. Bartholomé für gute Ratschläge, der Helmholtz-Gesellschaft für Bereitstellung des Elektromagneten, der Degussa für Überlassung der Berylliumkristalle.

Literaturverzeichnis

- 1) W. Meißner, Handb. d. Experiment. Phys. Bd. XI, 2. S. 98ff. 1935.
- 2) W. J. de Haas, A. N. Gerritsen u. W. H. Capel, Physica. **3**. S. 1143. 1936.
- 3) E. Grüneisen u. J. Gielessen, Ann. d. Phys. [5] **26**. S. 449. 1936 (I); **28**. S. 225. 1937 (III).
- 4) E. Justi u. H. Scheffers, Phys. Ztschr. **37**. S. 475. 1936 (I); **37**. S. 700. 1936 (II); **38**. S. 891. 1937 (III).
- 5) E. Grüneisen u. H. Adenstedt, Ann. d. Phys. [5] **29**. S. 597. 1937.
- 6) E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. **44**. S. 615. 1927.
- 7) E. Grüneisen u. H. Reddemann, Ann. d. Phys. [5] **20**. S. 843. 1934.
- 8) W. Gerlach u. E. Riedl, Phys. Ztschr. **34**. S. 516. 1933.
- 9) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London [A] **123**. S. 292. 1929.
- 10) M. Kohler, Phys. Ztschr. **39**. S. 9. 1938.
- 11) L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden Nr. 207 u. 210. 1930.
- 12) W. J. de Haas u. J. W. Blom, Comm. Leiden Suppl. Nr. 82c.
- 13) W. Meißner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. [5] **7**. S. 892. 1930.
- 14) W. J. de Haas u. Th. Biermasz, Comm. Leiden Suppl. Nr. 82b.

Marburg/L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 2. März 1938)

Stromleitung durch Konvektion und Diffusion in zylindrischen Anordnungen¹⁾

Von F. Borgnis

(Mit 4 Abbildungen)

Das angegebene Problem wird unter strenger Berücksichtigung der Diffusion behandelt. Für den Sonderfall verschwindender Feldstärke an einer Elektrode werden Näherungslösungen angegeben, die bei nicht zu kleinen Strömen und Radien in vielen Fällen als genügend genau gelten können.

1. Allgemeine Lösung

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde das Problem der stationären unipolaren Stromleitung durch Konvektion und Diffusion ausführlich behandelt. Für experimentelle Untersuchungen verdient die zylindrische Anordnung häufig den Vorzug vor der ebenen; es soll daher im folgenden die Lösung des zylindrischen Problems untersucht werden. Die Problemstellung erläutert Abb. 1. Die Strömung erfolgt zwischen 2 konzentrischen Zylindern mit den Radien a und b , unter dem Strom J verstehen wir stets den Gesamtstrom pro Zentimeter Zylinderlänge. Das elektrische Feld \mathcal{E} und den Strom J zählen wir positiv in der positiven r -Richtung. Die (positive) Ladungsdichte sei n in Coulomb/cm³. Der Gesamtstrom setzt sich im stationären Fall zusammen aus dem Diffusionsanteil $-D \cdot \text{grad } n$, und dem Konvektionsanteil $n v = n l \mathcal{E}$ (v Strömungsgeschwindigkeit, l Beweglichkeit); es gilt also:

$$(1) \quad \frac{J}{2\pi r} = -D \frac{dn}{dr} + n l \mathcal{E}.$$

Den Zusammenhang zwischen Raumladungsdichte n und Feldstärke \mathcal{E} liefert die Raumladungsbeziehung³⁾:

$$\text{div } \mathfrak{D} = \Delta \text{ div } \mathcal{E} = n$$

1) Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.

2) F. Borgnis, Über Stromleitung mittels Konvektion und Diffusion, Ztschr. f. Phys. 100. S. 117 u. 478. 1936 (im folgenden mit a. a. O. zitiert).

3) Δ bezeichnete die allgemeine Dielektrizitätskonstante ($\Delta = \frac{\epsilon}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}}$).

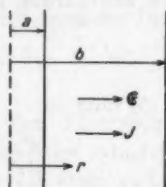


Abb. 1.

oder

$$(2) \quad \frac{A}{r} \frac{d}{dr} (r \mathfrak{E}) = n.$$

Durch Einführung von (2) in (1) folgt:

$$(3) \quad \frac{J}{2\pi r} = -D A \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} (r \mathfrak{E}) \right) + \frac{dI}{r} \mathfrak{E} \frac{d}{dr} (r \mathfrak{E}).$$

Wir führen folgende Abkürzungen ein:

$$(4) \quad \lambda^2 = \frac{l}{2D}; \quad k^2 = \frac{J\lambda^2}{4\pi D A}; \quad y = r \mathfrak{E}.$$

Damit läßt sich (3) umformen in:

$$-r \frac{d^2 y}{dr^2} + \frac{d}{dr} y + \lambda^2 \frac{d}{dr} y^2 = \frac{2k^2}{\lambda^2} r.$$

Ein Integral dieser Gleichung ist

$$(5) \quad -r \frac{dy}{dr} + 2y + \lambda^2 y^2 = \frac{k^2}{\lambda^2} r^2 + C_1.$$

Durch Einführung einer neuen Veränderlichen v in der Form

$$(6) \quad y = -\frac{r}{\lambda^2} \frac{d}{dr} \ln v$$

geht (5) über in

$$(7) \quad \frac{d^2 v}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{dv}{dr} - \left(k^2 + \frac{\lambda^2 C_1}{r^2} \right) v = 0.$$

Mit

$$(8) \quad v = rZ$$

folgt aus (7) die Gleichung

$$\frac{d^2 Z}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dZ}{dr} - \left(k^2 + \frac{1 + \lambda^2 C_1}{r^2} \right) Z = 0,$$

deren Lösung durch die allgemeine Zylinderfunktion dargestellt wird:

$$(9) \quad Z = Z_p(\pm ikr) \quad \text{mit} \quad p^2 = 1 + \lambda^2 C_1.$$

Durch Einsetzen der Substitutionen (4), (6) und (8) folgt damit die allgemeine Lösung für das Feld \mathfrak{E} zu

$$(10) \quad \mathfrak{E} = -\frac{1}{\lambda^2} \frac{d}{dr} \ln [r Z_p(\pm ikr)]$$

mit

$$(10a) \quad p^2 = 1 + \lambda^2 C_1; \quad \lambda^2 = \frac{l}{2D}; \quad k^2 = \frac{Jl}{8\pi D^2 A}.$$

2. Untersuchung der Integrationskonstanten C_1 ;
allgemeines Bild der Lösung

Aus (5) folgt unter Einführung von (2)

$$C_1 = -\frac{r^2}{A} n - \frac{k^2}{\lambda^2} r^2 + 2y + \lambda^2 y^2.$$

Unter der Voraussetzung, daß eine Stelle $r = \rho$ zwischen den begrenzenden Elektroden vorhanden ist, wo die Feldstärke $\mathcal{E} = 0$ ist (Potentialminimum), gilt dort:

$$(11) \quad C_1 = -\frac{\rho^2}{A} n_e - \frac{k^2}{\lambda^2} \rho^2,$$

d. h. $C_1 < 0$. (Mit n bezeichnen wir stets die absolute Ladungsdichte, d. h. eine positive Größe.)

Um einen Überblick über die Größenordnung von C_1 zu bekommen, setzen wir in (10a) die größenordnungsgemäßen Werte für ein Gas bei Normaldruck ein:

$$D \sim 3 \cdot 10^{-2}; \quad \lambda^2 \sim 20; \quad A \sim 10^{-13}.$$

Damit wird mit (11), wenn wir den 1. Term weglassen, $C_1 < 5 \cdot 10^{14} J \rho^2$, d. h. selbst bei sehr kleinen Strömen J (10^{-6} Amp./cm) und Radien (10^{-2} cm) eine große negative Zahl. Mit (10a) wird dann der Index p :

$$p^2 = 1 + \lambda^2 C_1 \approx 1 - 10^{16} J \rho^2 < 0,$$

d. h. p rein imaginär.

Unter der Voraussetzung, daß zwischen den Elektroden ein Potentialminimum ($\mathcal{E} = 0$) existiert, wird die Lösung des zylindrischen Problems unter den angegebenen Verhältnissen bei nicht zu kleinen Strömen und Radien durch Zylinderfunktionen mit rein imaginärem Index $Z_{\pm ip}(\pm ikr)$ dargestellt, wobei Argument und Index außerdem große Zahlen sind. Zur rechnerischen Auswertung lassen sich unter diesen Umständen die zuerst von Debye angegebenen semi-konvergenten Entwicklungen heranziehen¹⁾.

Unter Benutzung der Darstellung der allgemeinen Zylinderfunktion durch die Hankelschen Funktionen $H^{(1)}$ und $H^{(2)}$ können wir schreiben:

$$Z_{ip} = a H_{ip}^{(1)} + b H_{ip}^{(2)}.$$

Wie (10) zeigt, ist eine der Konstanten a , b überflüssig, da sie nach der log. Differentiation durch Durchdividieren beseitigt werden kann. Als Integrationskonstanten können wir damit p und beispielsweise b/a

1) P. Debye, Münchner Sitzungsber. Bd. 40 Nr. 5. 1910; G.N. Watson, Theory of Bessel Functions S. 262 ff.; F. Emde u. R. Rühle, Jahresber. d. Deutschen Mathem. Ver. 43. S. 251. 1934; Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 2. Aufl. S. 204 ff. 1933.

betrachten. Wie schon die Behandlung des ebenen Problems zeigte, wird man bei nicht zu kleinen Elektrodenabständen bzw. Strömen mit der Konstanten p allein auskommen; es genügt, die Konstante b/a so zu bestimmen, daß die Feldstärke im Unendlichen einen physikalisch vernünftigen Wert annimmt. Dies bedeutet aber, daß der Einfluß der Grenzbedingung an jener Elektrode, auf welche die Träger zuströmen, auf die Feldverteilung verschwindend gering ist; die Betrachtung des ebenen Problems zeigte, daß sich dieser Einfluß nur in allernächster Nähe der angeströmten Elektrode geltend macht¹⁾.

Die Voraussetzung, daß zwischen den Elektroden ein Potentialminimum vorhanden ist, bleibt solange erfüllt, als an der Elektrode a (Abb. 1) ein Gegenfeld vorhanden ist. Aus (2) folgt:

$$\frac{d\mathfrak{E}}{dr} = \frac{n}{A} - \frac{\mathfrak{E}}{r}.$$

Solange $\mathfrak{E} \leq 0$, steigt das Feld monoton an. Abb. 2 skizziert das Feldbild, das man bei einer Strömung zur Elektrode b etwa erhalten wird.

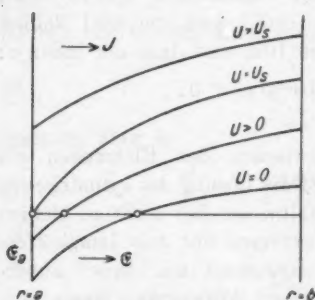


Abb. 2. Feldverteilung bei positiver Strömung von a nach b in Abhängigkeit von der Spannung U zwischen den Elektroden

verschwindender Wirkung der Raumladung der statischen Verteilung $\mathfrak{E} \approx \frac{1}{r}$ zu.

3. Verhalten für große r [$J > 0$]

Aus (5) folgt für $r \rightarrow \infty$, wenn wir zunächst $r \cdot \frac{dy}{dr}$ und y gegen y^2 vernachlässigen:

$$y \rightarrow \pm \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{k^2}{\lambda^2} r^2 + C_1},$$

1) a. a. O. S. 490 u. 509.

(womit sich die obigen Vernachlässigungen rechtfertigen) oder für \mathfrak{E} :

$$(12) \quad \mathfrak{E} \rightarrow \pm \sqrt{\frac{J}{2\pi l D} + \frac{C_1}{\lambda^2 r^2}};$$

aus physikalischen Gründen ist hier das positive Zeichen zu wählen. Eine bessere asymptotische Näherung* erhalten wir, wenn wir y in der Form einer Reihe ansetzen:

$$y = ar + a_0 + \frac{a_1}{r} + \frac{a_2}{r^2} + \dots$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man für große r und kr :

$$y = \frac{k}{\lambda^2} r - \frac{1}{2\lambda^2} + \frac{1}{2kr} \left(C_1 + \frac{3}{4\lambda^2} \right) - \frac{1}{2(kr)^2} \left(C_1 + \frac{3}{4\lambda^2} \right) \pm \dots$$

oder für \mathfrak{E} :

$$(13) \quad \mathfrak{E} = \pm \sqrt{\frac{J}{2\pi l D} - \frac{D}{lr} + \dots} \cdot 0 \left(\frac{1}{r^2} \right).$$

Bei Behandlung des Problems ohne Berücksichtigung der Diffusion erhält man aus (1) und (2) bei Streichung des Gliedes $-D \frac{dn}{dr}$:

$$\mathfrak{E} = \pm \sqrt{\frac{J}{2\pi l D} + \frac{\text{const}}{r^2}},$$

d. h. die Näherung (12). Für große Werte von r und kr wird demnach der Einfluß der Diffusion verschwindend gering; die Verteilung von \mathfrak{E} stimmt praktisch mit der Verteilung bei reiner Konvektionsströmung überein.

4. Übergang zur ebenen Anordnung

Setzt man in (5) für $y = r\mathfrak{E}$, so folgt:

$$-r^2 \frac{d\mathfrak{E}}{dr} + r\mathfrak{E} + \lambda^2 r^2 \mathfrak{E}^2 = \frac{k^2}{\lambda^2} r^2 + C_1.$$

Um zur ebenen Anordnung überzugehen, setzen wir:

$$(14) \quad r = r_0 + x, \quad dr = dx, \quad \text{mit} \quad \frac{x}{r_0} \ll 1.$$

Durch Einführung von (14) und Vernachlässigung höherer Potenzen von x/r_0 folgt:

$$-\frac{d\mathfrak{E}}{dx} + \frac{\mathfrak{E}}{r_0} + \lambda^2 \mathfrak{E}^2 = \left(\frac{k^2}{\lambda^2} + \frac{C_1}{r_0^2} \right) + 2 \frac{k^2}{\lambda^2} \frac{x}{r_0}.$$

Führt man die Stromdichte $j = \frac{J}{2\pi r_0}$ ein und vernachlässigt \mathfrak{E}/r_0 gegenüber $d\mathfrak{E}/dx$ (wie man sich durch (2) überzeugt, bedeutet dies, daß die Feldliniendivergenz so klein ist, daß mit der ebenen Raumladungsgleichung gerechnet werden kann), so folgt:

$$-\frac{d\mathfrak{E}}{dx} + \lambda^2 \mathfrak{E}^2 = \left(\frac{C_1}{r_0^2} + \frac{j r_0}{2 D \lambda^2} \right) + \frac{j}{D \lambda^2} x.$$

Setzen wir

$$\frac{C_1}{r_0^3} + \frac{j r_0}{2 D A} = -C_0^2,$$

so ist die Gleichung identisch mit der Differentialgleichung des ebenen Problems; die dort auftretende Konstante war mit $-C_0^2$ bezeichnet worden¹⁾. Es ist also:

$$C_1 = -r_0^3 \left(\frac{j}{2 D A} + \frac{C_0^2}{r_0} \right)$$

und mit (10a):

$$p^2 = 1 - \lambda^2 r_0^3 \left(\frac{j}{2 D A} + \frac{C_0^2}{r_0} \right).$$

Für große p gilt²⁾:

$$(15) \quad Z_p(\sqrt{p^2 + q^2}) = \frac{q}{\sqrt[3]{3} p} e^{\pm i \left(\varphi + \frac{\pi}{6} \right)} Z_{1/6}(y)$$

mit

$$y = \frac{q^3}{3 p^3} \quad \text{und} \quad \varphi = q - y - p \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\frac{q}{p} \right).$$

Setzt man

$$\frac{C_0^2}{r_0} \ll \frac{j}{2 D A} \quad \text{und} \quad p^2 = -\lambda^2 r_0^3 \frac{j}{2 D A},$$

so ergibt sich aus (15):

$$r Z_{i p}(\pm i k r) = \sqrt{\frac{2 r_0}{3}} \sqrt{x - \frac{C_0^2}{\mu^2}} Z_{1/6} \left(\pm \frac{2}{3} i \mu \lambda \left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2} \right)^{1/2} \right)$$

mit $\mu^2 = \frac{j}{D A},$

in Übereinstimmung mit der Lösung des ebenen Problems³⁾.

5. Spezielle Lösungen ($\mathcal{E} = 0$ an einer Elektrode)

Aus der allgemeinen Lösung (10) lassen sich die speziellen Fälle in den meisten praktischen Fällen unter Verwendung der bekannten asymptotischen Entwicklungen der Zylinderfunktionen auswerten. Wir wollen zum Schluß zwei Sonderfälle genauer betrachten: Die Lösungen, bei welchen das Feld \mathcal{E} an einer der Elektroden a bzw. b gerade Null ist. Wir schlagen dazu einen etwas anderen Weg ein, der auf einfache Weise hier zum Ziel führt. Wir gehen so vor, daß

1) a. a. O. S. 479.

2) G. N. Watson, a. a. O. S. 248 ff; Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 210.

3) A. a. O. S. 481 Gl. (7). Der konstante Faktor $\sqrt{\frac{2 r_0}{3}}$ ist belanglos, da er bei der Berechnung von \mathcal{E} mittels Gl. (3) S. 481 herausfällt.

wir zunächst die Diffusion vernachlässigen und dann als Korrektur einführen. Setzt man in (3) $D = 0$, so folgt die Differentialgleichung für \mathcal{E} :

$$\frac{J}{2\pi r} = \frac{Al}{r} \mathcal{E} \frac{d}{dr} (r \mathcal{E})$$

mit der Lösung:

$$\mathcal{E}^2 = \frac{J}{2\pi l A} + \frac{C}{r^2}.$$

Mit der Randbedingung $\mathcal{E} = 0$ für $r = a$ und den Abkürzungen (4) folgt:

$$\mathcal{E}^{(0)} = \frac{k}{\lambda^2} \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}}.$$

Der Index (0) soll andeuten, daß wir es hier mit der nullten Näherung zu tun haben. Setzt man nun $\mathcal{E}^{(1)} = \mathcal{E}^{(0)} + \mathcal{E}'$ in (2) ein, so erhält man für \mathcal{E}' :

$$\mathcal{E}' = -\frac{1}{4\lambda^2} \frac{2r}{r^2 - a^2}$$

und damit in erster Näherung:

$$(16) \quad \mathcal{E}^{(1)} = \frac{k}{\lambda^2} \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}} - \frac{1}{2\lambda^2} \frac{r}{r^2 - a^2}.$$

Aus (16) bestimmen wir den Ort $\mathcal{E} = 0$, wobei wir noch $r = a + \varrho$ mit $\frac{\varrho}{a} \ll 1$ setzen und nur die 1. Potenzen von ϱ beibehalten. Man erhält

$$(17) \quad \varrho = \sqrt[3]{\frac{a}{32k^2}} \approx 0,4 \sqrt[3]{2 \cdot \left(\frac{2\pi a}{J}\right) \frac{D^2 A}{l}}.$$

Da wir $\frac{\varrho}{a} \ll 1$ voraussetzten, gilt (17) unter der Bedingung

$$(18) \quad \sqrt[3]{32a^2 k^2} \gg 1.$$

Die Nullstelle von \mathcal{E} hat sich in 1. Näherung von $r = a$ an den Punkt $r = a + \varrho$ verschoben; wollen wir die Bezeichnung a für die Nullstelle von \mathcal{E} beibehalten, so muß in (16) an Stelle von a überall $(a - \varrho)$ gesetzt werden. Der Unterschied ist jedoch, mit Ausnahme der nächsten Umgebung der Stelle $a + \varrho$, sehr gering, wenn (18) erfüllt ist.

Ein Vergleich mit der Lösung des ebenen Problems zeigt, daß auch dort eine „Verschiebung“ der Stelle $\mathcal{E} = 0$, wenn man ohne Diffusion rechnet, zur Stelle

$$\varrho = 1,02 \sqrt{\frac{2D^2 A}{jl}}$$

stattfindet¹⁾.

1) A. a. O. S. 500 Gl. (46).

Setzt man in (17) $\frac{J}{2\pi a} = j$ (Stromdichte pro Quadratcentimeter zylindrische Oberfläche), so zeigt sich, daß sich in unmittelbarer Elektrodennähe die Verhältnisse den ebenen angleichen. Der Unterschied in den Zahlenfaktoren für ρ (0,4 gegen 1,02) rührt daher, daß wir für \mathcal{E} nur die 1. Näherung genommen haben. Die Grenzdichte n_a an der Stelle $a + \rho$ werden wir daher in guter Näherung gleich der Grenzdichte der ebenen Anordnung setzen können¹⁾:

$$(19) \quad n_a \approx 1,02 \sqrt{\frac{J^2 \Delta}{(2\pi a)^2 D^2 \lambda^2}}.$$

Die Spannung U zwischen den Elektroden a und b erhalten wir durch Integration von (16) zu:

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} U^{(1)} &= \frac{ak}{\lambda^2} \left[\sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^2 - 1} - \arcsin \sqrt{1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2} \right] \\ &\quad - \frac{1}{4\lambda^2} \ln \frac{b^2 - a^2}{2a\rho}. \end{aligned} \right.$$

Die hier abgeleiteten Beziehungen werden solange mit guter Näherung gelten, als k eine große Zahl ist, so daß (18) erfüllt ist. Wie die Betrachtungen unter 2. zeigten, ist dies bei nicht zu kleinen Strömen und Radien praktisch meist der Fall.

In analoger Weise findet man die Näherungslösung für den andern Fall, daß \mathcal{E} an der Stelle $r = b$ verschwindet und der Voraussetzung, daß der Strom von der äußeren Elektrode b zur inneren a fließt. Man erhält

$$(21) \quad \mathcal{E}^{(1)} = \frac{k}{\lambda^2} \sqrt{\left(\frac{b}{r}\right)^2 - 1} - \frac{1}{2\lambda^2} \frac{r}{b^2 - r^2}.$$

Der Ort $\mathcal{E} = 0$ ist hier bei $r = b - \rho$, wobei ρ den gleichen Wert wie unter (17) hat, wenn man dort a durch b ersetzt. Durch Integration folgt die Spannung:

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} U^{(1)} &= \frac{bk}{\lambda^2} \left[\ln \frac{b}{a} + \ln \left(1 + \sqrt{1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2} \right) - \sqrt{1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2} \right] \\ &\quad - \frac{1}{4\lambda^2} \ln \frac{b^2 - a^2}{2b\rho}. \end{aligned} \right.$$

Unter Vernachlässigung der Korrektionsglieder und Einführung der Werte für k und λ stellen wir die Spannungswerte nochmals zusammen:

$$(23) \quad U = a \sqrt{\frac{J}{2\pi \lambda \Delta}} \left[\sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^2 - 1} - \arcsin \sqrt{1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2} \right] \pm \dots$$

1) A. a. O. S. 499 Gl. (44).

2. $\mathcal{E} = 0$ für $r = b$; Strömung von b nach a ; $\sqrt[3]{\frac{4b^3 J l}{\pi D^3 A}} \gg 1$).

$$(24) \quad U = b \sqrt{\frac{J}{2\pi l A}} \left[\ln \frac{b}{a} + \ln \left(1 + \sqrt{1 - \left(\frac{a}{b} \right)^2} \right) - \sqrt{1 - \left(\frac{a}{b} \right)^2} \right] \pm \dots$$

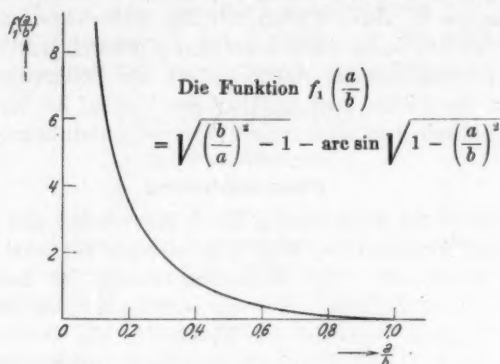


Abb. 3

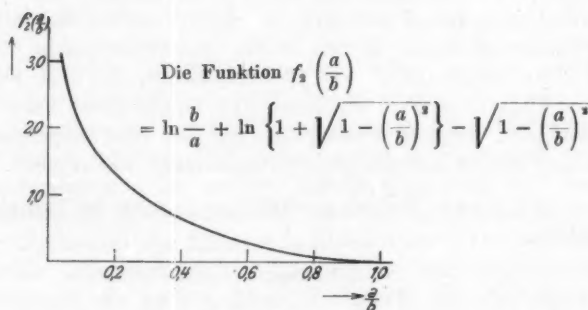


Abb. 4

Für kleine Elektrodenabstände $\left(\frac{a}{b} \approx 1 \right)$ gehen beide Ausdrücke in die Spannungsbeziehung der ebenen Anordnung über:

$$(25) \quad U^2 = \frac{8}{9} \left(\frac{J}{2\pi a} \right) \frac{(b-a)^2}{l A}.$$

In Abb. 3 und 4 sind die Klammerausdrücke in (23) und (24), die nur vom Verhältnis a/b abhängen, als Funktion von a/b aufgetragen.

1) Über eine Anwendung dieser Beziehung auf die Theorie der elektrischen Sonden vgl. F. Borgnis, Ann. d. Phys. [5] 17. S. 503. 1938.

Für große Werte $\frac{b}{a}$ verhält sich die Klammer in (23) wie $\left(\frac{b}{a} - \frac{\pi}{2}\right)$, die Klammer in (24) wie $\left(\ln \frac{b}{a} - 0,307\right)$.

Der physikalische Grund dafür, daß unter den vorausgesetzten Ungleichungen in vielen Fällen mit den Näherungen (23) bzw. (24) gerechnet werden kann, beruht auf dem Umstand, daß die Diffusion hier nur in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektroden eine Rolle spielt, wo die Dichte steil abfällt; der Verlauf im übrigen Gebiet gleicht praktisch dem einer reinen Konvektionsströmung.

Zusammenfassung

Die stationäre Stromleitung durch Konvektion und Diffusion in zylindrischen Anordnungen wird unter strenger Berücksichtigung der Diffusion untersucht. Die allgemeine Lösung für das elektrische Feld wird durch Zylinderfunktionen vermittelt. Der Index ist rein imaginär, solange zwischen den Elektroden ein Potentialminimum ($\mathcal{E} = 0$) besteht. In den meisten praktisch vorkommenden Fällen, wenn der äußere Strom und die Radien nicht zu kleine Werte besitzen, sind Argument und Index große Zahlen. Zur rechnerischen Auswertung lassen sich dann die asymptotischen Entwicklungen der Zylinderfunktionen in der Form semikonvergenter Reihen nach Debye heranziehen. Für den Sonderfall, daß das Feld an einer der Elektroden Null ist, findet man in einfacher Weise Näherungslösungen, die den Feldverlauf und die Spannungsbeziehungen in vielen Fällen mit genügender Genauigkeit wiedergeben.

München, Elektrophysikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 4. März 1938)

**Über die Abschirmungszahlen
und die Übergänge innerhalb der Multipletts
der Grundterme bei den Ionen der Seltenen Erden**

Von H. Gobrecht

(Mit 2 Abbildungen)

Bekanntlich gibt die Abschirmungszahl σ an, um welchen Betrag eine Kernladung durch die Anwesenheit von Elektronen in ihrer Einwirkung auf ein oder mehrere Elektronen vermindert erscheint. Die Abschirmungszahl kann für die Röntgenspektren und die optischen Spektren der Seltenen Erden in zwei Teile zerlegt werden: In die Abschirmung durch innere Elektronen und in die Abschirmung durch äußere Elektronen.

Bei den Ionen der Seltenen Erden kommt linienhafte optische Absorption und Emission in festen Verbindungen vor, welche Erscheinung auf Energieänderungen der $4f$ -Elektronen zurückzuführen ist, ohne daß diese die $4f$ -Schale verlassen. Diese Spektren sollen im folgenden betrachtet werden. Die innere Abschirmung wird in diesem Fall hervorgerufen durch alle Elektronen, welche sich innerhalb der $4f$ -Schale befinden. Es sind dies die 46 Elektronen der Palladiumkonfiguration. Die äußere Abschirmung wird bei den Ionen nur durch die 8 Elektronen der $5s$ - und $5p$ -Schale bewirkt.

Da im allgemeinen von Element zu Element der Weiterbau der Elektronenhülle außen erfolgt, ist die innere Abschirmungszahl konstant, während die äußere Abschirmungszahl mit der Atomnummer stark zunimmt. Interessant ist es nun, die Abschirmungszahl für die dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden zu bestimmen, da man dann außer der Summe der inneren und äußeren Abschirmung die Änderung der Abschirmung durch gleichartige ($4f$)-Elektronen betrachten kann.

Experimentell kann die Abschirmungszahl sowohl aus den Röntgendoublets als auch aus den optischen Spektren ermittelt werden. Bei den dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden sind aber weder Röntgenemissionslinien beobachtet, die durch Übergänge in die $4f$ -Schale entstehen, noch sind die Funkenspektren aufgenommen und analysiert. Trotzdem konnte der ungefähre Wert der Abschirmungszahl für die Seltenen Erden aus den Röntgenspektren

der schwereren Elemente erhalten werden. So gibt Coster¹⁾ $\sigma = 33$ an. Ähnliche Werte ($\sigma = 33$ und 34) erhielten van Vleck und A. Frank²⁾ für Europium und Samarium aus der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität, wobei allerdings die Richtigkeit der Ergebnisse die strenge Gültigkeit der (*LS*)-Kopplung und damit der Landéschen Intervallregel zur Voraussetzung hat. Nachdem nun in der letzten Zeit mit der Analyse der optischen Fluoreszenz- und Absorptionsspektren der Verbindungen der Seltenen Erden, in welchen diese Elemente ja leicht als dreiwertige Ionen zur Verfügung stehen, begonnen wurde, ist es jetzt schon möglich, eine fast vollständige Zusammenstellung der Abschirmungszahlen für die Seltenen Erden zu geben.

Für die absolute Größe der Aufspaltung des Terms höchster Multiplizität, welcher durch äquivalente Elektronen entsteht, gilt folgende Formel³⁾:

$$\Delta \nu = \frac{R \alpha^2 2L + 1}{n^3 l \cdot (l + 1) (2l + 1)} (Z - \sigma)^4.$$

Da die linienhaften Absorptions- und Emissionsspektren durch äquivalente 4f-Elektronen hervorgerufen werden, besteht die Möglichkeit, die Abschirmungszahl zu bestimmen, sofern man einen Term höchster Multiplizität kennt. Terme höchster Multiplizität liegen aber am tiefsten, so daß die Grundterme solche Terme sind. Man muß also deren Gesamtaufspaltung messen und kann daraus nach der obigen Formel die Abschirmungszahl berechnen. Dies ist für die vier in reinen Salzen fluoreszierenden Elemente Sm, Eu, Tb und Dy und für Pr bei Aufstellung dessen Termschema geschehen⁴⁾. Es konnte nämlich festgestellt werden, daß die Fluoreszenzspektren der reinen Salze und Lösungen der Seltenen Erden als Übergang von einer Energiestufe zum ganzen Multiplett des Grundterms gedeutet werden können. Auf diese Weise konnte jede Stufe des Grundterms experimentell ermittelt werden und aus der Gesamtaufspaltung, d. h. dem Abstand der äußersten Komponenten, dann die Abschirmungszahl ermittelt werden.

Später⁵⁾ wurde auch die Fluoreszenz reiner Cer(III)-Salze und -Lösungen gefunden. Da die Absorption von der tiefsten Stufe des Grundterms ausgeht, die Fluoreszenz aber durch Übergang zur oberen Stufe der Dubletts entsteht, so ist beim Ce^{+++} der Abstand

1) D. Coster, Ztschr. f. Phys. 16. S. 202. 1921.

2) Van Vleck, The Theory of el. and magn. suscept. Oxford 1932.

3) Gute Zusammenfassung: O. Laporte, Hbch. d. Astrophysik III.

4) H. Gobrecht, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 673. 1937; vgl. auch R. Tomaschek, Phys. Ztschr. 33. S. 878. 1932.

5) H. Gobrecht, Ann. d. Phys. [5] 31. S. 181. 1938.

zwischen Absorption und Emission direkt die Aufspaltung des Grundtermdoublets. Die genaue Bestimmung ist jedoch deswegen schwierig, weil das Elektron bei diesen Vorgängen eine Zeit außerhalb der $4f$ -Bahn, nämlich in der $5d$ -Bahn verweilt, und hier erheblich gestört wird, was eine Verbreiterung und auch Verschiebung der Linien zur Folge hat.

Es sei noch erwähnt, daß auch Gadolinium in reinen Salzen fluoresziert¹⁾. Da beim Gd nun der Term größter Multiplizität der Grundterm allein ist und dieser ein S -Term und somit nicht aufgespalten ist, ist eine Bestimmung der Abschirmungszahl beim Gd auf diesem Wege nicht möglich. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß bei 5 Seltenen Erdionen mit Hilfe der Fluoreszenzspektren der reinen Salze und beim Pr^{+++} durch Kenntnis von dessen Termschema die Abschirmungszahlen bestimmt werden konnten.

Auf welche Weise ist es nun möglich, Kenntnis über die vollständigen Grundterme der anderen Elemente zu erhalten? Man könnte die Phosphoreszenzspektren heranziehen, was auch versucht wurde, aber zu keinem Ergebnis führte. Dagegen lag die Frage nahe, ob nicht Absorptionslinien durch Übergang von der tiefsten Stufe des Grundterms zu den höheren Stufen desselben Terms auftreten. Bei der Deutung der Fluoreszenzspektren der reinen Salze und beim Termschema des Pr^{+++} ist deutlich genug gezeigt worden, daß Übergänge auftreten, wie sie im feldfreien Zustand niemals beobachtet worden sind.

Der erste Versuch ist am Yb^{+++} unternommen worden, und das Ergebnis wurde schon kurz mitgeteilt²⁾. Für die 13 $4f$ -Elektronen (oder eine Lücke) ist beim Yb^{+++} nur ein Term, nämlich ein 2F -Term mit den inneren Quantenzahlen $J = \frac{5}{2}$ und $J = \frac{7}{2}$ möglich. Falls nun überhaupt eine scharfe Absorption beim Yb^{+++} beobachtet wird, so kann sie nur entstehen durch die Energieänderung $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$. Diese Energiedifferenz, die ja gleich der Aufspaltung des Grundterms ist, ist zunächst ungefähr mit einer annehmbaren Abschirmungszahl berechnet worden. An der entsprechenden Stelle im Ultrarot, bei $10300^{-1} = 970 \text{ m}\mu$, wurde tatsächlich die einzige, linienhafte Absorption des Yb^{+++} gefunden. Eine andere Erklärung dieser Absorption ist nicht möglich, da Übergänge in äußere Bahnen sofort an verwaschenen, breiten Banden zu erkennen sind (z. B. beim Ce^{+++} und Yb^{+++} im Ultraviolett).

1) R. Tomaschek u. E. Mehnert, Ann. d. Phys. [5] 29. S. 306. 1937.

2) H. Gobrecht, Ztschr. f. d. ges. Naturw. 2. S. 351. 1937.

Nachdem also am Yb^{+++} mit Sicherheit festgestellt worden ist, daß Absorptionen vorkommen, die durch Energieänderung innerhalb des Grundterms entstehen, wurden auch die anderen Seltenen Erdelemente auf solche Absorptionen hin untersucht. Es zeigte sich dabei, daß viele Absorptionen schon früher¹⁾ gefunden waren, jedoch nicht gedeutet werden konnten, so z. B. bei Holmium und Erbium. Um eine vollständige Zusammenstellung solcher Absorptionen zu erhalten, wurden erneut Messungen im Ultrarot mit Monochromator, Thermosäule und Zernickegalvanometer an Boraxperlen, die mit Seltenen Erden aktiviert waren, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

| Element | Lage der Absorption in cm^{-1} | Deutung des Übergangs |
|---------|---|---|
| Nd | 5 200 | $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ |
| Eu | 4 700 | $^7F_1 \rightarrow ^7F_0$ |
| Dy | 10 200, 9 200, 7 800, 6 000 | $^6H_{15/2} \rightarrow ^6H_{13/2}, ^6H_{11/2}, ^6H_{9/2}, ^6H_{7/2}$ |
| Ho | 13 300, 11 200, 8 500, 5 050 | $^5I_0 \rightarrow ^5I_4, ^5I_6, ^5I_8, ^5I_7$ |
| Er | 15 300, 12 500, 8 000 | $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{9/2}$ |
| Tu | 14 600, 8 250 | $^3H_0 \rightarrow ^3H_4, ^3H_6$ |
| Yb | 10 300 | $^3F_{7/2} \rightarrow ^3F_{5/2}$ |

Die Zahlen sind Wellenzahlen in cm^{-1} . Es wurde bis 25μ gemessen. Die Tabelle enthält nicht die Absorptionen, die durch Übergänge zu anderen Termen entstehen und ebenfalls in das ultrarote Spektralgebiet fallen, wie sie bei Pr, Sm, Dy, Er und Tu vorkommen.

Auffallend ist, daß die Absorptionen vorwiegend bei den letzten Elementen der Seltenen Erden beobachtet werden. Das liegt einmal daran, daß Absorptionen im nahen Ultrarot leichter zu messen sind, denn die Gesamtaufspaltung ist wegen $(Z - \sigma)^4$ bei den schwereren Elementen größer. Außerdem haben Pr und Sm im Ultrarot außerordentlich starke Absorptionen, die zweifellos durch Übergänge zu anderen Termen entstehen, welche aber die gesuchten Absorptionen verdecken können, da diese wesentlich schwächer sind. Abgesehen davon scheint es aber auch so zu sein, daß Übergänge innerhalb des Grundterms in Absorption bei Abnahme der inneren Quantenzahlen mehr bevorzugt sind als solche bei Zunahme der inneren Quantenzahlen. Dies zeigt sich darin, daß die Absorption beim Yb^{+++} sehr stark ist, während sie beim Ce^{+++} trotz langen Suchens nicht

1) H. Gobrecht, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 673. 1937.

gefunden ist. Ähnlich wurde bei einer konzentrierten $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung von 4 cm Schichtdicke vergeblich versucht, die entsprechende kürzestwellige Absorption bei etwa $1,25 \mu$ zu finden.

In Abb. 1 sind die Grundterme mit ihren einzelnen Energiestufen gezeichnet. Dabei sind die linken Stufen die experimentell

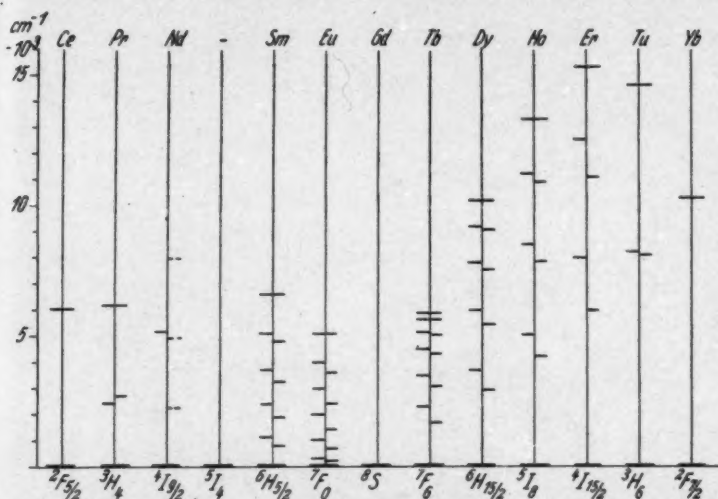


Abb. 1. Die Grundterme bei den Ionen der Seltenen Erden. Die linken Stufen sind experimentell bestimmt, die rechten Stufen sind aus der gemessenen Gesamtaufspaltung nach der Intervallregel berechnet. Die innere Quantenzahl (rechter Index) bei der Termbezeichnung gilt für die tiefste Stufe des Grundterms.

Sie nimmt nach oben hin vor Gd um 1 zu, nach Gd um 1 ab

ermittelten Werte: bei Ce, Sm, Eu und Tb durch Fluoreszenz, bei Nd, Ho, Er, Tu und Yb durch Absorption, bei Dy durch beides und bei Pr durch Phosphoreszenz. Die rechten Stufen sind aus der Gesamtaufspaltung nach der Landéschen Intervallregel be-

Tabelle 2

| Element | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Tb | Dy | Ho | Er | Tu | Yb |
|---------------------------------------|--------|------|--------|------|-------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Gesamtaufspaltung in cm^{-1} | (6400) | *) | (7940) | 6600 | 5100 | 5900 | 10 200 | 13 300 | 15 300 | 14 600 | 10 300 |
| σ | 28 | 31,7 | 32,6 | 34,7 | 34,36 | 35,3 | 35,6 | 35,82 | 35,7 | 35,77 | 35,9 |

*) Beim Pr ist der Grundterm weniger gut bestimmt als die beiden anderen Tripletterme. Die angegebene Abschirmungszahl ist Mittelwert der drei Terme.

rechnet. In allen Fällen, außer beim Pr, liegen die experimentell bestimmten Stufen höher als die berechneten. Dieses besagt, daß wohl angenäherte, aber nicht mehr reine (*LS*)-Kopplung vorliegt.

Beim Eu liegt die zweitunterste Energiestufe mit der inneren Quantenzahl $J = 1$ im Vergleich mit kT so tief, daß sie bereits

bei Zimmertemperatur angeregt ist und die beobachtete Absorption bei 4700 cm^{-1} von dieser Stufe ausgeht.

Auf Grund der so bestimmten Gesamtaufspaltungen der Grundterme lassen sich nun die Abschirmungszahlen berechnen (vgl. Tab. 2). Die erhaltenen Werte sind in Abb. 2 dargestellt. Bei Ce, Pr und Nd sind die größtmöglichen Fehler durch Striche eingezeichnet. Bei den übrigen Elementen beträgt der Fehler höchstens 1% und liegt innerhalb des Bereiches der gezeichneten Punkte. Man sieht deutlich, daß bei den ersten Elementen das Hinzukommen von 4*f*-Elektronen einen wesentlichen Beitrag in der Abschirmung ausmacht, während bei den letzten Elementen der Seltenen Erden offenbar



Abb. 2. Die Abschirmungszahlen für die 4*f*-Elektronen bei den Ionen der Seltenen Erden

eine Sättigung der Abschirmung eingetreten ist. Bei Gd (oder vielleicht Eu) zeigt die Kurve ein Minimum, und es scheint, daß ähnliches auch bei den sich entsprechenden Elementen Nd und Er (3 Elektronen bzw. 3 Lücken) der Fall ist.

Zusammenfassung

Es wird eine fast vollständige Zusammenstellung der Multiplett-komponenten der Grundterme der Ionen der Seltenen Erden gegeben, die sowohl aus den Fluoreszenzspektren sowie aus den Absorptionsspektren im Ultrarot erhalten sind. Auf Grund dieser Kenntnis sind die Abschirmungszahlen für die Ionen der Seltenen Erden genau errechnet.

Ich möchte Herrn Prof. Tomaschek meinen herzlichen Dank für freundliche Unterstützung dieser Arbeit aussprechen.

Dresden, Physikal. Inst. d. Technischen Hochschule, Dresden, den 4. März 1938.

(Eingegangen 5. März 1938)

V
3
1

1
9
3
8

XU

MAY 19 1938

5. FOLGE, 1938, BAND 31, HEFT 8

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 423. Band

Kuratorium:

| | | |
|------------|---------------|-----------|
| W. Gerlach | F. Paschen | M. Planck |
| R. W. Pohl | A. Sommerfeld | M. Wien† |

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit 32 Abbildungen im Text



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Redaktionsschluß am 3. April 1938

V
3
1
1938
XU

Inhalt

| | Seite |
|---|-------|
| Willy Prang-Berlin-Siemensstadt, Über die Konzentrationsabhängigkeit von Dichte und Brechungsindex sehr verdünnter, wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. Eine Differentialmethode zur Bestimmung kleiner Dichtedifferenzen. (Mit 4 Abbildungen) | 681 |
| E. Grüneisen und H. Adenstedt-Marburg/L., Einfluß transversaler Magnetfelder auf Elektrizitäts- und Wärmeleitung reiner Metalle bei tiefer Temperatur. (Mit 22 Abbildungen) | 714 |
| F. Borgnis-München, Stromleitung durch Konvektion und Diffusion in zylindrischen Anordnungen. (Mit 4 Abbildungen) | 745 |
| H. Gobrecht-Dresden, Über die Abschirmungszahlen und die Übergänge innerhalb der Multipletts der Grundterme bei den Ionen der Seltenen Erden. (Mit 2 Abbildungen) | 755 |

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

1938 erscheinen die Bände 31—33 der 5. Folge. Bezugspreis je Band: Inland RM. 26.—, Porto RM. 1.20; Ausland RM. 19.50, wenn in Devisen oder freien Reichsmark gezahlt wird, Porto RM. 2.—. Vorzugspreis für Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und der Gesellschaft für technische Physik je Band: Inland RM. 20.80, Ausland RM. 15.60. Einzelpreis dieses Heftes: Inland RM. 4.—, Ausland RM. 3.—.

Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn **Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grüneisen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33**, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten. Die **Zeichnungen** sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

*Einen Einblick in ein ganz anderes Arbeitsgebiet
das heute überall stärkste Beachtung findet, gewährt Ihnen die Zeitschrift:*

Germanen-Erbe

Monatschrift für Deutsche Vorgeschichte

Ämtliches Organ des Reichsbundes für Deutsche Vorgeschichte und
des Amtes für Vorgeschichte des Beauftragten des Führers für die
gesamte geistige und weltanschauliche Schulung und Erziehung
der NSDAP. Herausgeber: Prof. Dr. G. Reinert, Berlin

Jährlich 12 Hefte zu 32 Seiten. 1938 im 3. Jahrgang

Bezugspreis vierteljährlich RM. 1.80. Einzelheft RM. —.60

Die Umwertung der deutschen Vorgeschichte, die bewußte Einbeziehung der namenlosen,
frühen Jahrtausende ist in vollem Gange. Die Verschäumnisse langer Jahrhunderte nach-
zuholen, die Schäden eines Jahrtausends der Überfremdung zu beseitigen, ist heute Aufgabe
und Ziel der nationalsozialistischen Vorgeschichtsforschung. Mittler und Wächter auf diesem
Wege ist die Zeitschrift „Germanen-Erbe“. Ob es um Kultur oder Geist der Vorzeit geht,
ob um Recht oder Sitte unserer Vorfahren, um Hof oder Herd, Handwerk oder Heerwesen,
Wanderung oder Geschäftigkeit, immer greift die Darstellung weit über kleine Teilfragen,
immer ist alles von farbiger Frische und Anschaulichkeit bewegt.

Ein vollständiges Probeheft sende ich Ihnen gern kostenlos

Curt Rabitsch / Verlag / Leipzig

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

36. Band. Herausgegeben unter Mitwirkung bekannter
Fachautoritäten von K. SCHAUM, o. em. Professor an der
Universität Gießen. Bezugspreis je Band RM. 24.—

Die „Z. f. w. Photographie“ ist die einzige deutsche Sammel-
stätte für photochemische, speziell wissenschaftlich-photographische
Forschung. Zu den Lesern gehören die Fabriken, die Großhandlungen,
die wissenschaftlichen Institute des In- und Auslandes, die Labora-
torien, die Fachgelehrten usw.

Im Anzeigenteil ist für alle Fachfabrikate, für jeden Bedarf der photo-
graphischen Industrie und der Laboratorien eine einzigartige und
unübertreffbar günstige Ankündigungsmöglichkeit geboten.

Probenummern auf Wunsch kostenfrei vom Verlag

JOHANN AMBROSIOUS BARTH, Anzeigen-
Abteilung, LEIPZIG C1, Salomonstraße 18 B



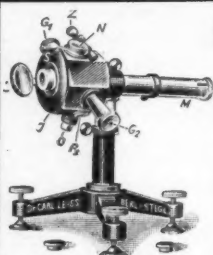
STABILISATOR

mit Gleichrichter-Gerät oder -Maschine gibt eine Spannung, konstant bis auf: $\pm 0,1\%$ bei $\pm 10\%$ Netzschwankungen, einige $\%$ zwischen Leerlauf und Vollast. $0,02\%$ beträgt nur die Abhängigkeit der Teilspannungen voneinander. Trägheitslose Regelung durch Glimentladung. Eigenverbrauch: Einige Millilampère.

Technische Unterlagen sendet auf Wunsch kostenlos:



STABILOVOLT G. m. b. H., BERLIN SW 68, Wilhelmstraße 130



Hochempfindliches Perucca Elektrometer

Dr. Carl Leiss, Berlin-Steglitz

Physikalisch-optische Instrumente

Spektralapparate, Spektrometer, Spektrographen mit Glas-, Quarz- und Fluorit-Optik

Monochromatoren für das sichtbare, ultraviolette und ultrarote Gebiet

Röntgen-Spektrographen u. -Röhren nach Prof. M. Siegbahn
Linsen und Prismen aus Glas, Quarz und Fluorit usw.

Die Photoelemente

und ihre Anwendung

Von Dr. BRUNO LANGE, Berlin.

1. Teil: **Entwicklung und physikalische Eigenschaften.** VI, 132 Seiten mit 100 Abbildungen im Text. 1936. gr. 8°. Kart. RM. 9.60

Physikalische Zeitschrift: Bisher fehlte eine zusammenfassende Darstellung der Eigenschaften der Photoelemente, deren Bedeutung dauernd im Steigen begriffen ist. Es ist sehr zu begrüßen, daß diese fühlbare Lücke nunmehr durch ein Buch eines Autors gefüllt wird, der selbst an der neueren Entwicklung der Photoelemente hervorragenden Anteil genommen hat. Die ausgezeichnete und gründliche Darstellung wird jedem, der sich mit dem Gebiete ernsthaft beschäftigt, ein unentbehrliches Hilfsmittel sein.

2. Teil: **Technische Anwendung.** Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. HANS THIRRING. VIII, 94 Seiten mit 67 Abbildungen im Text. 1936. gr. 8°. Kart. RM. 6.75

Zeitschr. f. Elektrochemie: Die Monographie vermittelt in gedrängter Form einen ausgezeichneten Überblick über ein Gebiet, das auch in seiner Anwendung für die physikalisch-chemische Meßtechnik in den letzten Jahren ein stürmisches Entwicklungstempo genommen hat, und bietet außerordentlich wertvolle Anregungen.

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

V
3
1

1
9
3
8

XU